

# COMPTES RENDUS

## DES SÉANCES

### DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

---

SÉANCE DU LUNDI 3 JUILLET 1939.

PRÉSIDENTE DE M. AUGUSTE BÉHAL.

---

#### MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE** adresse ampliation du décret, en date du 23 juin 1939, portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. **JUSTIN JOLLY** pour occuper dans la Section des Académiciens libres la place vacante par le décès de M. *A. Blondel*.

Il est donné lecture de ce décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. **JUSTIN JOLLY** prend place parmi ses Confrères.

M. le **PRÉSIDENT** souhaite la bienvenue à M. **PERCY QUENSEL**, professeur à la Faculté des Sciences de la Högskola de Stockholm et à M. **OLE PEDER ARVESEN**, professeur à l'École technique supérieure norvégienne de Trondheim, qui assistent à la séance.





M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** annonce à l'Académie que la séance publique annuelle aura lieu le lundi 18 décembre 1939.

M. **ÉMILE PICARD**, en présentant une brochure de la *Société française de Philosophie*, s'exprime comme il suit :

Je dépose sur le Bureau une brochure de la *Société française de Philosophie* relative au troisième centenaire de la naissance de MALEBRANCHE, qui fut commémoré à la Sorbonne le 25 juin 1938. On y trouvera les discours prononcés à cette occasion par M. Léon Brunschvicg, Président de la Société; par M. André Chaumeix, au nom de l'Académie française; par M. Émile Picard, au nom de l'Académie des sciences; par M. Édouard Le Roy, au nom de l'Académie des sciences morales et politiques; par M. Désiré Roustan, Inspecteur général de l'Éducation nationale; par M. Henri Gouhier, Professeur à l'Université de Lille, et par le Docteur Paul Schrecker.

C'est de Malebranche physicien que j'ai parlé en cette circonstance. Malebranche, qui au XVII<sup>e</sup> siècle appartient à notre Académie, fut en effet conduit à émettre sur la lumière des idées appelées à un grand avenir. Au lieu de considérer la matière subtile de Descartes comme incompressible, il la regarde comme un milieu élastique susceptible de vibrations. Tandis que pour Descartes la vitesse de la lumière était infinie, Malebranche put la regarder comme finie, et son attention fut appelée sur la période de la vibration pour l'explication des couleurs. Il écrira, par exemple, ces lignes que je cite textuellement, où l'on admire une véritable divination : « Le rayon rouge recommence ses vibrations moins souvent que ceux qui le suivent dans le spectre solaire, et le violet est celui dont les vibrations sont les plus promptes ».

C'est dans le dernier chapitre de *La Recherche de la Vérité* que Malebranche a montré la nécessité d'une matière subtile compressible pour transmettre la lumière et les couleurs, et il publia aussi une étude sur ce sujet dans les Mémoires de notre Académie. Il est curieux de noter que Huygens n'a donné aucune explication des couleurs dans son célèbre *Traité de la Lumière*.



GÉOGRAPHIE LITHOLOGIQUE. — *L'arénisation prétrropicale et prédésertique en A. O. F. et au Sahara*. Note (1) de M. JACQUES DE LAPPARENT.

J'ai montré (2) que les états latéritiques du granite et de son arène, dans la forêt de la Guinée française méridionale, imposaient l'idée qu'avait régné sur la région, avant le climat tropical, un autre climat qui doit être tenu comme directement responsable de l'arénisation originelle du granite.

L'hypothèse de cet autre climat est corroborée par les observations que l'on peut faire à partir du complexe sédimentaire, gréseux et schisto-gréseux, qui repose en A. O. F. sur le terrain granito-cristallophyllien.

Dans ce complexe même, on observe des roches éruptives, *dolérites*, dont M. A. Lacroix a dit avec détails, dans son Mémoire classique (3), quel en est le mode d'altération. Je soulignerai ici que, en bien des cas, on peut constater que ces dolérites furent *mises en balles* avant leur latéritisation, ainsi qu'il en fut du granite.

Effectivement, dans une masse doléritique, ayant primitivement constitué une même entité dans le terrain, on pourra voir que les balles de la roche, plus ou moins profondément gibbsitisée, sont séparées les unes des autres par une éponge argilo-ferrique non gibbsitique qui provient ou se tient à la place d'une primitive arène doléritique éluviale.

Mais les grès eux-mêmes mettent en évidence des faits du même ordre. Lorsqu'on est en vue du Niger, ayant suivi la route de Bobo-Dioulasso (en Côte d'Ivoire), à Bamako (au Soudan), et qu'on s'apprête à franchir le fleuve sur la chaussée submersible, on ne peut manquer d'être frappé par l'allure du terrain gréseux qui le domine : buttes en forme de dômes allongés faisant effet de *daubières* renversées et qui suggèrent immédiatement à l'esprit la pensée d'immenses et longues balles gréseuses aplaties.

Les vestiges de l'éluvium d'où seraient sorties les daubières de grès durs se retrouvent à la surface du plateau qui les limite, à peu près uniformément en altitude. Il s'agit de latérites bauxitiques où l'on reconnaît les restes accumulés de morceaux de grès gibbsitisés saisis dans une éponge ferrique analogue à celle qui constitue le ciment des balles doléritiques.

Je ne veux pas analyser ici les stades de la bauxitisation, qui se mani-

---

(1) Séance du 26 juin 1939.

(2) *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1767.

(3) *Nouvelles Archives du Muséum d'Hist. Nat.*, 5<sup>e</sup> série, 5, 1913, p. 283.



festent dans les rapports de la gibbsite à la bœhmite, mais marquer seulement le fait que cette bauxitisation s'est appliquée à un éluvium constitué avant toute latéritisation et qui donc, en tant qu'éluvium, n'est pas le résultat de celle-ci.

L'évolution hydrographique du pays gréseux a eu pour effet le dégagement des grès intacts aux points où l'arénisation en avait le plus profondément atteint la masse, cependant que les surfaces du plateau gardaient leur éluvium latéritisé. Ce dégagement fut l'œuvre d'une érosion de ruissellement qui atteignit naturellement plus facilement le terrain meuble que la masse des roches dures. Mais qu'une érosion remontante intense des cours d'eaux se manifeste, et les roches dures dégagées seront alors directement entamées. Ainsi pourra-t-il apparaître des abrupts et des grès ruiniformes dans la masse des daubières, comme on en voit le long de la *route des placers*, lorsque, de Bamako, l'on se dirige vers Siguiri, en Guinée.

Le même ensemble de faits se reconnaît dans la région des falaises de Bandiagara, en boucle du Niger. Les villages des populations habées sont perchés aux sommets de dômes et de daubières qui s'isolent du plateau et s'éparpillent de plus en plus vers le Sud-Est en dominant la plaine. Bien que dômes et daubières aient été attaqués par une érosion intense, leur modelé primitif reste néanmoins visible lorsqu'on les envisage précisément du haut d'un village habé.

L'éluvium prétrropical, qui paraît avoir recouvert toute l'étendue de l'Afrique Occidentale, a son correspondant dans le *reg* rocailleux du désert :

En terrains calcaro-marneux, d'une part les sommets des *gours* du Gourara, du Touat, ou la surface du Tademaît, parsemés de rocailles, n'offrent, à mon sens, que les vestiges d'un éluvium dont le vent a chassé les fines parties meubles. Loin d'être l'équivalent d'un *drift*, ainsi qu'on a voulu l'imaginer, ce *reg* est essentiellement autochtone. Il fut, à l'origine, comme les pierres des champs dans la terre arable, et l'on peut en voir la préparation sur les Hauts Plateaux algériens. Ses matériaux sont prédésertiques mais ne furent soumis par l'établissement du désert qu'à l'érosion éolienne dont le seul effet fut de les ciseler finement.

En terrains éruptifs et cristallophylliens, d'autre part, les abords immédiats du Hoggar entre Meniet et In-Eker démontrent l'importance du développement des dômes granitiques. Et ceux-ci sont les correspondants de ceux que l'on peut voir en Guinée, de Macenta à Gueckédou, puis vers Kissidougou et jusqu'à Faranah. L'époque de formation de ces dômes fut prédésertique au nord du Hoggar comme elle fut prétro-



picale en Guinée; cependant qu'il y a de l'un à l'autre point la distance méridienne qui sépare le 25° du 8° degré de latitude environ.

Ainsi sommes-nous conduits à penser qu'en Afrique, sur l'étendue du Sahara et sur celle de l'A. O. F., avant l'établissement du régime désertique et du régime tropical, un climat uniforme *arénisait* un terrain sur lequel les météores du désert et du tropique allaient appliquer leur action, permettant que se constituent le *reg* au Sahara et la *latérite* en A. O. F.

Il paraît vraisemblable que le moment de ce climat uniforme fut celui du maximum de la transgression pliocène.

M. EMILE JOUGUET fait hommage à l'Académie du fascicule XL du *Mémorial des Sciences physiques : La convection forcée de la chaleur en régime d'écoulement laminaire*, par M. G. RIBAUD, rédigé avec la collaboration de de M. A. LEMONNIER, et dont il a écrit la *Préface*.

### NOMINATIONS.

M. GABRIEL BERTRAND est désigné pour représenter l'Académie au VI<sup>e</sup> Congrès international technique et chimique des industries agricoles, à Budapest, du 10 au 20 juillet 1939.

### CORRESPONDANCE.

Le DIRECTEUR DE LA CÉLÉBRATION DU DEUXIÈME CENTENAIRE DE L'UNIVERSITÉ DE PENNSYLVANIE invite l'Académie à se faire représenter aux *Cérémonies finales* des 20 et 21 septembre 1940.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

*Dictionnaire de Chimie théorique et industrielle*, publié sous la direction de M. CLÉMENT DUVAL. Secrétaire générale : M<sup>me</sup> RAYMONDE DUVAL. Tome I (Fascicule I).



ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les points singuliers des équations différentielles.* Note (1) de M. ALFRED ROSENBLATT.

1. J'ai étudié (2) les intégrales que j'ai appelées *logarithmiques et doublement logarithmiques* du système de Briot-Bouquet

$$(1) \quad (\Sigma A y_1^{\alpha_1} y_2^{\alpha_2} x^{\beta}) \frac{dy_1}{dx} = \Sigma A^1 y_1^{\alpha_1^1} y_2^{\alpha_2^1} x^{\beta^1}, \quad (\Sigma A y_1^{\alpha_1} y_2^{\alpha_2} x^{\beta}) \frac{dy_2}{dx} = \Sigma A^2 y_1^{\alpha_1^2} y_2^{\alpha_2^2} x^{\beta^2}.$$

Maintenant je voudrais attirer l'attention sur les intégrales de la forme

$$(2) \quad y_1 = \varphi_1 x^{\mu_1} e^{-k_1 \left(\log \frac{1}{x}\right)^m}, \quad y_2 = \varphi_2 x^{\mu_2} e^{-k_2 \left(\log \frac{1}{x}\right)^m} \quad (0 < m < 1).$$

2. On forme le polyèdre de Puiseux.  $\mu_1, \mu_2$  correspondent aux faces ou aux arêtes du polyèdre.  $k_1, k_2$  sont proportionnels aux cosinus et sinus de l'angle  $\varphi$  de la normale à la projection de l'arête sur le plan  $\alpha^1 \alpha^2$ .  $\varphi_1, \varphi_2$  tendent vers des limites  $\varphi_1^0 \neq 0, \varphi_2^0 \neq 0$ . En posant

$$(3) \quad \varphi^0 = \frac{\varphi_2^0 k}{\varphi_1^0 l},$$

où  $k/l$  est la représentation irréductible de  $k_1/k_2$ , on obtient les conditions suivantes. Les équations auxquelles satisfont  $\varphi_1, \varphi_2$  ont la forme

$$(4) \quad \begin{cases} u^2 \frac{d\varphi_1}{du} \{ \Phi(\varphi) + \dots \} = -k_1 \varphi_1 m u^{1-m} \{ \Phi(\varphi) + \dots \} \\ \quad - \mu_1 \varphi_1 \{ \Phi(\varphi) + \dots \} + \varphi_1 \{ \Phi^{(1)}(\varphi) + \dots \} + \dots, \\ u^2 \frac{d\varphi_2}{du} \{ \Phi(\varphi) + \dots \} = -k_2 \varphi_2 m u^{1-m} \{ \Phi(\varphi) + \dots \} \\ \quad - \mu_2 \varphi_2 \{ \Phi(\varphi) + \dots \} + \varphi_2 \{ \Phi^{(2)}(\varphi) + \dots \} + \dots \end{cases}$$

Posons

$$(5) \quad \Psi^{(1)}(\varphi) = \mu_1 \Phi(\varphi) - \Phi^{(1)}(\varphi), \quad \Psi^{(2)}(\varphi) = \mu_2 \Phi(\varphi) - \Phi^{(2)}(\varphi),$$

$$(6) \quad L_1^k = \frac{\partial^k \Psi^{(1)}}{\partial \varphi^k} \Big|_{\varphi=\varphi^0}, \quad L_2^k = \frac{\partial^k \Psi^{(2)}}{\partial \varphi^k} \Big|_{\varphi=\varphi^0} \quad (k = 1, 2, \dots).$$

Alors on a les conditions

$$(7) \quad k_2 L_1^i - k_1 L_2^i = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, q),$$

(1) Séance du 8 mai 1939.

(2) *Comptes rendus*, 138, 1914, p. 556; S. DICKSTEIN, *Prace matematyczno-fizyczne*, 27, 1916, p. 93-138.



où l'on a

$$(8) \quad m = 1 - \frac{1}{q},$$

$$(9) \quad k_2 L_1^{q+1} - k_1 L_2^{q+1} \neq 0.$$

3. Le cas  $q = 1$  est celui qui a été étudié dans les travaux cités. On a ici  $q > 1$ . On a les conditions

$$(10) \quad \Psi^{(1)}(\varpi^0) = 0, \quad \Psi^{(2)}(\varpi^0) = 0,$$

$$(11) \quad \Phi(\varpi^0) = \varpi^0,$$

$$(12) \quad \mathcal{L}_1^i A = -k_1 m \Phi^{(i-1)}(\varpi^0) i, \quad \mathcal{L}_2^i A = -k_2 m \Phi^{(i-1)}(\varpi^0) i \quad (i = 1, 2, \dots, q),$$

où l'on a

$$(13) \quad A^q = \frac{(q+1)!}{q(L_1^{q+1} - k L_2^{q+1})}.$$

Enfin on a les  $q$  conditions

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} -(1-m) \left( -\frac{\Phi^0}{\varpi^{02}} + \frac{\Phi'^0}{\varpi^0} \right) + \frac{1}{(q+2)!} A^q (L_1^{q+2} - k L_2^{q+2}) = 0, \\ \dots \dots \dots \\ -(1-m) \left( (-1)^q \frac{\Phi^0}{\varpi^{0q+1}} \frac{1}{q!} + (-1)^{q-1} \frac{\Phi'^0}{\varpi^{0q}} \frac{1}{(q-1)!} + \dots + \frac{\Phi^{(0)(q)}}{\varpi^0} \right) \\ \quad + \frac{1}{(2q+1)!} A^q (L_1^{2q+1} - k L_2^{2q+1}) = 0, \\ \Phi^{0i} = \Phi^{(i)}(\varpi^0) \quad (i = 0, \dots, q). \end{array} \right.$$

4. Une des constantes  $\varpi_1^0, \varpi_2^0$  est arbitraire, les deux étant seulement liées par (3). Les démonstrations se font par approximations successives.

Je me propose d'étudier les intégrales de forme plus compliquée qui correspondent aux cas exceptionnels et aux sommets du polyèdre de Puiseux.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur l'extension à l'ordre  $n$  des théorèmes de M. Denjoy sur les nombres dérivés du premier ordre.* Note de M. FRÉDÉRIC ROGER, transmise par M. Émile Borel.

Soit  $f(x)$  une fonction réelle uniforme de la variable réelle  $x$ . Au voisinage d'un point fixe  $x_0$ , prenons  $n$  points variables  $x_1, x_2, \dots, x_n$  tels qu'il y en ait toujours un même nombre  $k$  de plus d'un côté que de l'autre de  $x_0$  ( $0 \leq k \leq n$ ,  $k$  nécessairement de la parité de  $n$ ). Relativement à ces  $n+1$  points, formons le polynôme d'interpolation de Lagrange de degré  $n$



et considérons le produit par  $n!$  du coefficient de son terme de plus haut degré

$$Q_{n,k}(f; x_0; x_1, x_2, \dots, x_n) = n! \left| \begin{array}{cccccc} 1 & x_0 & x_0^2 & \dots & x_0^{n-1} & f(x_0) \\ 1 & x_1 & x_1^2 & \dots & x_1^{n-1} & f(x_1) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot \\ 1 & x_n & x_n^2 & \dots & x_n^{n-1} & f(x_n) \end{array} \right| : \left| \begin{array}{cccccc} 1 & x_0 & x_0^2 & \dots & x_0^{n-1} & x_0^n \\ 1 & x_1 & x_1^2 & \dots & x_1^{n-1} & x_1^n \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot \\ 1 & x_n & x_n^2 & \dots & x_n^{n-1} & x_n^n \end{array} \right|$$

Les valeurs limites de ce quotient  $Q_{n,k}$  lorsque  $x_1, x_2, \dots, x_n$  tendent vers  $x_0$  indifféremment mais toujours avec un excès de  $k$  points, soit à droite, soit à gauche de  $x_0$ , seront appelées *nombre dérivé droits ou gauches d'ordre  $n$  et de rang  $k$  de la fonction  $f(x)$  au point  $x_0$* .

THÉORÈME I. — Les quatre nombres dérivés extrêmes d'ordre  $n$  et de rang  $k$  vérifient les théorèmes donnés par M. Denjoy pour les quatre nombres dérivés extrêmes du premier ordre <sup>(1)</sup>.

En dehors d'un ensemble de valeurs de  $x$  dont la mesure est nulle, une fonction réelle uniforme  $f(x)$  ne peut présenter que les trois cas suivants

1° Ses quatre nombres dérivés extrêmes d'ordre  $n$  et de rang  $k$  sont infinis, positivement pour les dérivés supérieurs, négativement pour les dérivés inférieurs : il y a *indétermination complète* pour la limite du quotient différentiel  $Q_{n,k}$ ;

2° Deux nombres dérivés extrêmes de côtés différents sont finis et égaux, les deux autres sont infinis et de signes contraires : nous dirons que la fonction  $f(x)$  admet au point  $x$  une *presque dérivée* d'ordre  $n$  et de rang  $k$  (valeur commune des nombres dérivés extrêmes finis), la seule valeur qui soit nombre dérivé pour les deux côtés alors que les autres nombres dérivés d'un côté sont plus petits et de l'autre plus grands;

3° Les quatre nombres dérivés extrêmes sont finis et égaux : le quotient différentiel  $Q_{n,k}$  admet une limite unique, la *dérivée généralisée* d'ordre  $n$  et de rang  $k$  de la fonction  $f(x)$  au point  $x$ .

THÉORÈME II. — Exception faite d'un ensemble de valeurs de  $x$  dont la mesure est nulle, l'existence en un point  $x$  d'une *presque dérivée* (respectivement d'une *dérivée généralisée*) d'ordre  $n$  et de rang  $k$  pour une fonction réelle uniforme  $f(x)$ , entraîne l'existence :

1° Au point  $x$  considéré,  $a$ , d'une *presque dérivée* (respectivement d'une *dérivée généralisée* d'ordre  $n-1$  et de rang  $k+1$ , en supposant  $k < n$  et,

<sup>(1)</sup> A. DENJOY, *Journal de Mathématiques pures et appliquées*, 7<sup>e</sup> série, 1, 1915, p. 105-240.



pour  $k = n$ , d'une dérivée généralisée d'ordre  $n-1$  et de rang  $n-1$ ;  $b$ , d'une dérivée généralisée d'ordre  $n$  et de rang  $k-1$ , en supposant  $k \neq 0$ ; en définitive, l'existence d'une presque dérivée (respectivement d'une dérivée généralisée) pour tout couple d'ordre et rang  $(n', k')$  tel que  $n > n' \geq (n+k)/2$ ,  $k' = k + (n - n')$  et d'une dérivée généralisée pour tout couple  $(n', k')$  tel que  $n' \leq n$ ,  $k' < k + (n - n')$ ;

2°. Au voisinage du point  $x$  considéré, exception faite d'un ensemble de mesure nulle de ce voisinage où l'on s'abstient de définir les fonctions rencontrées, l'existence de dérivées successives ordinaires de la fonction  $f(x)$  jusqu'à l'ordre  $[(n+k)/2] - 1$ , la dernière admettant au point  $x$  pour presque dérivée (respectivement pour dérivée ordinaire) du premier ordre la presque dérivée (respectivement la dérivée généralisée) d'ordre  $(n+k)/2$  et de rang  $(n+k)/2$  de la fonction  $f(x)$ .

La démonstration de ces théorèmes repose sur l'étude de l'ensemble des valeurs de  $x$  où l'un des quatre nombres dérivés extrêmes d'ordre  $n$  et de rang  $k$  de  $f(x)$  est fini. Une décomposition dénombrable permet d'introduire de l'uniformité dans les propriétés, ce qui conduit par des raisonnements parallèles à ceux développés dans ma Thèse<sup>(2)</sup>, à des résultats très précis quant à chaque ensemble pris individuellement : sur chacun d'eux,  $f(x)$  a même valeur qu'une fonction  $\varphi(x)$  qui, en chaque point  $x$ , exception faite d'un ensemble de mesure nulle, admet des dérivées successives ordinaires jusqu'à l'ordre  $n$  inclusivement. Reste ensuite à revenir à la fonction  $f(x)$  elle-même. Dans les raisonnements, on fait grand usage du développement limité de Taylor d'une fonction au voisinage d'un point : les conditions du théorème II entraînent l'existence, au point  $x$ , d'un développement d'ordre  $n$  de  $f(x)$  dès que  $(n+k)/2 > 1$ .

Ces résultats serviront de base à une étude de géométrie différentielle des ensembles de points d'un espace euclidien à un nombre quelconque de dimensions, qui sera développée par ailleurs, parallèlement à l'étude tangentielle que j'ai faite<sup>(2)</sup> à partir des résultats du premier ordre.

Je citerai seulement, relativement au second ordre, un énoncé particulièrement simple :

Si, par chaque point d'un ensemble de l'espace à trois dimensions, on peut faire passer un plan laissant l'ensemble tout entier d'un même côté (*ensemble convexe*), cet ensemble admet en chaque point, sauf peut-être en certains qui forment un ensemble de mesure superficielle nulle, un para-

(<sup>2</sup>) *Acta mathematica*, 69, 1937, p. 99-133.



*boloïde osculateur* en ce sens que le cercle passant par le point et deux points voisins a mêmes positions limites que celui qui passe par le point et les deux points du paraboloïde de mêmes projections orthogonales que les premiers sur le plan définissant la convexité.

HYDRAULIQUE. — *Expériences sur l'écoulement entre piles de ponts.*

Note (1) de M. LÉOPOLD ESCANDRÉ, transmise par M. Charles Camichel.

Nous avons indiqué (2) les divers mouvements possibles (axial, noyé, critique, dénoyé) dans l'écoulement entre piles de ponts, ou encore dans le passage par un étranglement local dans un canal découvert, et nous avons établi certaines relations théoriques.

La présente Note concerne les expériences effectuées sur quatre types d'étranglement différents : piles n° 1, piles aérodynamiques n° 2, fente de 16<sup>cm</sup>, fente de 10<sup>cm</sup>, dont la figure 1 donne les dimensions essentielles. Pour simplifier l'exposé, nous le limiterons au cas de la fente de 10<sup>cm</sup>, les trois autres systèmes fournissant des résultats tout à fait identiques aux valeurs numériques près.

La figure 2 indique, pour les trois valeurs de la charge totale amont  $H_1$ , 15<sup>cm</sup>, 10<sup>cm</sup>, 5<sup>cm</sup> et en fonction du débit par unité de largeur  $q$  :

- a. la courbe des valeurs expérimentales du tirant d'eau aval  $h_2$ , pour l'écoulement axial, l'écoulement noyé et l'écoulement critique ;
- b. la courbe des valeurs correspondantes de la charge totale aval  $H_2$  ;
- c. la courbe des valeurs théoriques du tirant d'eau moyen  $h'$  dans la section contractée S, dans le cas du mouvement axial, calculée à l'aide des relations (1) et (2) à partir des valeurs expérimentales de  $h_2$ ,  $H_1$ ,  $q$  ;
- d. les valeurs mesurées du tirant d'eau  $h'_s$  et de la pression au fond  $h'_p$  dans l'axe de la section contractée S,  $h'_p$  étant un peu supérieur à  $h'_s$  en raison de la courbure des filets liquides.

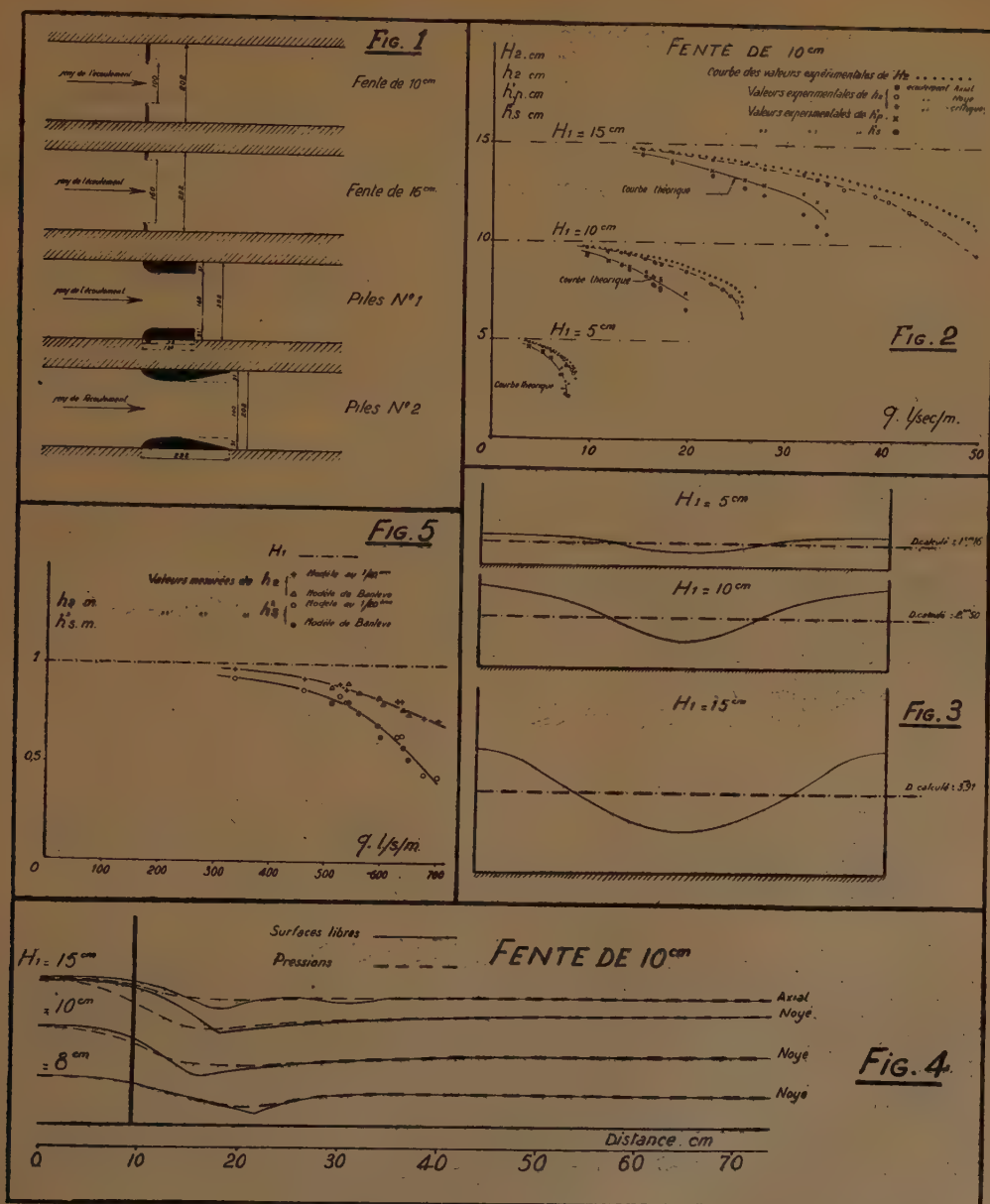
On observe que les courbes théoriques donnant  $h'$  passent sensiblement au milieu des points fournissant d'une part  $h'_s$ , d'autre part  $h'_p$ , ce qui montre l'exactitude du point de vue théorique.

La figure 3 montre le profil en travers de la surface libre de la section S' située en amont du ressaut, dans l'écoulement critique, pour chacune des

(1) Séance du 26 juin 1939.

(2) *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1970.





trois valeurs de  $H_1$  considérées, et les valeurs théoriques correspondantes du tirant d'eau moyen  $D$ , calculées en fonction des valeurs expérimentales de  $h_2$  critique et de  $q$ , au moyen de la relation (4); ici encore, la vérification de la théorie est très bonne; cette figure met en évidence la complexité du relief de la surface libre de la veine dénoyée.



La figure 4 reproduit le profil en long de la surface libre et la répartition des pressions sur le fond du canal, dans le plan vertical de symétrie, pour un écoulement axial correspondant à  $H_1 = 15^{\text{cm}}$ , et pour un écoulement noyé correspondant à chacune des trois valeurs de  $H_1$ ,  $15^{\text{cm}}$ ,  $10^{\text{cm}}$  et  $5^{\text{cm}}$ . On observe sur ces courbes l'augmentation de pression vis-à-vis de la loi hydrostatique, résultant des accélérations centrifuges et déjà constatée dans la comparaison de  $h'_s$  et  $h'_p$ .

Nous avons cherché dans quelle mesure les phénomènes étudiés obéissent à la loi de similitude de Reech-Froude, seule applicable au système à surface libre étudié, en comparant la fente de  $10^{\text{cm}}$  à un modèle de dimensions 20 fois plus grandes, monté dans le canal de  $4^{\text{m}}$  de largeur du Laboratoire de Banlève.

La figure 5 montre comment, dans le cas de l'écoulement axial, la loi de similitude se vérifie sans aucune divergence systématique. L'étude de l'écoulement noyé conduit à une conclusion identique. Cette coïncidence est importante, car elle souligne d'une part la précision à attendre des études générales sur modèles réduits concernant ce domaine, et d'autre part la validité d'extension aux ouvrages industriels des résultats obtenus dans nos expériences.

COUCHES SUPERFICIELLES. — *Sur la réextension des couches de protéines et sur certaines anomalies de leurs isothermes.* Note de M. DIKRAN DERVICHIAN, présentée par M. Jean Perrin.

L'existence de deux types de couches de protéines a été signalée (1) : l'un (A), formé sous faible pression, a une viscosité superficielle faible; l'autre (B), étalé sous une pression plus élevée, montre une viscosité plus grande, croissante avec le temps. Les couches B, en particulier, présentent aussi avec le temps un accroissement de l'aire sous pression constante. Ce dernier phénomène est bien connu (Gorter, Philippi, etc.) et a été attribué à l'étalement lent de parties restées en amas ou entraînées par dissolution à l'intérieur du support et remontant en s'adsorbant.

*Réextension.* — Un autre phénomène ayant pour siège la couche elle-même est aussi responsable de cette variation d'aire. Les mesures ont été

---

(1) M. JOLY, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 975; J. GUASTALLA, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1078.



faites avec le dispositif ordinaire de Marcelin-Guastalla (sensibilité = 0,02 dyne/cm). Une couche de sérum-albumine, formée sous 4 dynes sur HClN/100, est maintenue plusieurs heures à cette pression jusqu'à ce que les variations de l'aire soient devenues peu notables. Si alors on détend cette couche au-dessous de 0,3 dyne, on trouve, en la ramenant au bout de quelques minutes à 4 dynes, que l'aire qu'elle occupait a augmenté. En recommençant, on trouve une augmentation à chaque fois. Ceci a été observé autant en étalant à partir du cristal qu'à partir d'une solution. Le point important est qu'il ne s'agit pas là d'un simple accroissement de la quantité de substance étalée. Car, alors que l'aire sous 4, 3 ou 2 dynes a augmenté à peu près de la même quantité, les variations sont nettement plus petites au-dessous de 1,5 dyne et négligeables vers 0,5 ou 0,3 dyne. Bien plus, avec une couche de gliadine, l'aire à faible pression décroît. L'ovalbumine se comporte comme la sérum-albumine. Ceci revient à dire que la forme de l'isotherme change et que, dans l'ensemble, la couche devient moins compressible. Aucune réextension ne s'observe avec les couches A. Le tableau donne, pour la sérum-albumine et la gliadine, les aires d'une couche à différentes pressions, avant et après une série de réextensions.

Pression.	Sérum-albumine			Gliadine		
	avant.	après.	réextension.	avant.	après.	réextension.
	cm <sup>2</sup>	cm <sup>2</sup>	%	cm <sup>2</sup>	cm <sup>2</sup>	%
4.....	234	310	32,5	—	—	—
3.....	248	326	31,5	107	136	27
2.....	270	344	27,5	119	146	22,7
1.....	366	386	5,5	136	157	15,5
0,5...	448	455	1,6	159	166	4,4
0,3...	—	—	—	194	176	—9,3

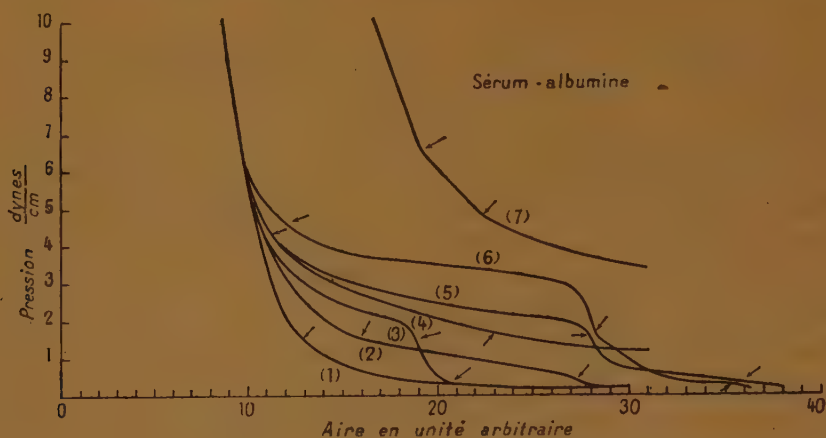
*Anomalies dans les isothermes.* — Les isothermes des protéines obtenues par différents auteurs ont toutes une forme analogue à celle de la courbe 1 de la figure. Cependant Mitchell <sup>(2)</sup> a obtenu des courbes qui, ramenées aux variables pression-aire, se présenteraient comme la courbe 2. Ces mesures ont toujours été faites avec l'appareil à bandelette de Langmuir. Avec l'appareil de Marcelin, basé sur le même principe, nous obtenons aussi le même genre de courbe. Mais en utilisant l'appareil enregistreur <sup>(3)</sup>,

<sup>(2)</sup> *Trans. Farad. Soc.*, 33, 1937, p. 1129.

<sup>(3)</sup> D. DERVICHIAN, *Journ. de Phys.*, 7, 6, 1935, p. 221 et 427; *Ann. de Phys.*, 11<sup>e</sup> série, 8, 1937, p. 361.



basé sur la méthode de Wilhelmy (sens. 0,05 dyne env.), j'ai trouvé des courbes présentant, au-dessous de 6 dynes, toutes les formes entre 1 et 6 (fig.). Une cinquantaine d'enregistrements ont été faits avec la gliadine,



l'ovalbumine et la sérum-albumine, sur HCl N/100 entre 17 et 20°. On pourrait penser qu'avec les protéines des accidents fortuits surviennent à la lamelle et que la courbe donnée par l'appareil n'a plus de signification. Or, un certain nombre de points de repère nous permettent d'affirmer que l'on mesure effectivement la pression superficielle. Les courbes présentent vers 6 dynes l'accroissement brusque de pente signalé par tous les auteurs (voir la courbe 7 tracée avec une échelle des aires 2 fois plus grande). La gliadine donne une brisure nette à 15,7 dynes, la sérum-albumine, un changement d'allure vers 4,5 et l'ovalbumine, vers 3,5; ces trois valeurs coïncident avec les pressions de gélification que Joly a trouvées pour les mêmes échantillons. On observe un changement d'allure vers 0,3 dyne (limite supérieure de formation des couches A). Enfin, quelle que soit leur forme, toutes les courbes présentent un point d'inflexion ou un changement d'allure vers 1,5 dyne (pression critique de la réextension et limite inférieure de formation des couches B). De plus le potentiel de surface, enregistré simultanément, révèle des coudes ou des inflexions qui correspondent à celles des isothermes.

Il ne doit pas s'agir de rupture d'équilibre instable, car certains clichés, tracés en interrompant la compression à intervalles réguliers, présentent les mêmes caractères (que les couches soient des couches A ou B, fraîches ou vieilles 4 à 5 heures). Je pense que, même dans la région relativement



condensée, la couche est formée d'au moins deux phases à deux dimensions.

La concentration superficielle n'a pas été déterminée. Sur la figure, la valeur 10 a été arbitrairement attribuée à l'aire occupée sous 6 dynes.

CHALEUR. — *Intégration de l'équation de la convection naturelle.*

Note de M. PIERRE VERNOTTE, présentée par M. Aimé Cotton.

I. Boussinesq a donné, sous la forme suivante, l'équation de la convection naturelle de la chaleur par un plan vertical mince, infiniment étendu dans le sens horizontal (coordonnée  $y$ ), dans un fluide parfait peu conducteur :

$$(1) \quad \left( -\frac{\partial \varphi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial z} \right) \left[ -\frac{\partial \varphi}{\partial z} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial z} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right] = \frac{K}{C} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[ -\frac{\partial \varphi}{\partial z} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial z} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right].$$

$K$  est la conductibilité thermique,  $C$ , la chaleur spécifique volumique du fluide.  $\varphi$  est le potentiel des vitesses (la composante  $U$  parallèle à l'axe des  $x$  normal au plan étant  $-\partial \varphi : \partial z$  et, la composante  $W$ , selon  $z$ , verticale,  $\partial \varphi : \partial x$ ). La température  $\theta$ , en un point, est donnée par ( $g$ , accélération due à la pesanteur;  $\alpha$ , coefficient de dilatation)

$$g\alpha\theta = -\frac{\partial \varphi}{\partial z} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial z} \frac{\partial \varphi}{\partial x}.$$

Boussinesq, ayant précisé enfin les conditions aux limites, s'était borné à constater que le problème ainsi posé paraissait *inabordable*.

II. Or, en nous inspirant des considérations développées dans une Note antérieure <sup>(1)</sup>, nous avons trouvé que l'on pouvait former une solution complète, tout au moins dans le cas, très suffisant pour la discussion, du demi-plan chaud indéfini, ( $x = 0$ ,  $z > 0$ ). L'équation (1) s'écrit en effet symboliquement (à des fonctions près du paramètre),  $x\varphi = z$ , la température s'exprimant, elle, par  $\varphi^2 : xz$  (*loc. cit.*). Si  $\theta$  doit se réduire, sur le plan chaud, à une fonction de  $z$ , de la forme  $z^\gamma$ , on trouve, en éliminant  $x$  entre

$$\varphi x = z, \quad \varphi^2 : xz = z^\gamma,$$

que  $\varphi^4$  est égal symboliquement à  $z^{\gamma+3}$ . D'où il suit que  $x$  est donné symboliquement par  $z^{(1-\gamma)/4}$ . C'est-à-dire enfin, en langage ordinaire, que la

(1) PIERRE VERNOTTE, *Comptes rendus*, 208, 1939, 1712.



solution  $\varphi$  s'exprimera au moyen du paramètre  $u = xz^{-(1-\gamma)/4}$ , sous la forme

$$(2) \quad \varphi = z^{\frac{\gamma+3}{4}} f\left(xz^{-\frac{1-\gamma}{4}}\right).$$

Supposons uniforme la température du demi-plan chaud, c'est-à-dire  $\gamma$  nul. On pose alors  $u = xz^{-1/4}$  et  $\varphi = z^{3/4} f(xz^{-1/4})$ .

$f$  est donnée par l'équation simplement différentielle du quatrième ordre

$$(3) \quad 3 Cf(2f'^2 - 3ff'')' + K(2f'^2 - 3ff'')'' = 0$$

(elle s'abaisserait au troisième ordre dans le cas très spécial de  $\gamma = -3$ ); et  $\theta$  par

$$(4) \quad 4g\alpha\theta = 2f'^2 - 3ff''.$$

Il faut encore s'assurer que les conditions aux limites peuvent être satisfaites. On écrit d'abord que, sur le plan ( $x=0, u=0$ ),  $U$  égal à  $-\partial\varphi/\partial z$ , est nul. Puis, si  $\theta_0$  est la température du plan,

$$(5) \quad 4g\alpha\theta_0 = 2f_0'^2 - 3f_0f_0''.$$

Observons (on fait la même approximation dans le cas de la convection *forcée*) que, par suite de la petitesse de  $K$ , la propagation de la chaleur ne se fait pas en remontant les filets d'air en mouvement, et, en conséquence, que pour  $z=0$  (comme déjà pour  $z<0$ ), c'est-à-dire pour  $u=\infty$ , il n'y a pas de filets chauds, donc pas d'air en mouvement, ce qui donne les conditions  $\partial\varphi/\partial z=0$ ,  $\partial\varphi/\partial x=0$ . A une distance du plan  $x$ , très notable, tout au moins pour les valeurs de  $z$  modérées, on doit trouver les mêmes conditions; or cela correspond toujours sensiblement à  $u=\infty$  (nous retrouvons encore, ici, une approximation faite en convection forcée). En exprimant les conditions : en  $f$  correspondantes, on trouve finalement les quatre conditions que  $f$  est nul à l'origine et à l'infini, que  $f'$  est nul à l'infini et vaut  $\sqrt{2g\alpha\theta_0}$  à l'origine. Le problème posé est donc soluble et déterminé.

L'intégration de l'équation (3) est très difficile. Des considérations simples indiquent cependant que,  $F_i$  et  $G_i$  étant des développements limités entiers (sur lesquels nous ne pouvons insister), dépendant de deux paramètres qui correspondent, dans chaque cas, aux deux conditions aux limites restant à exprimer, la solution est, dans le domaine de l'origine, de la forme

$$\sum_1^{\infty} F_i(u) \log^i u, \quad \text{et} \quad \sum_1^{\infty} G_i(1:u) \log^i u$$



au voisinage de l'infini. Le raccordement entre les deux développements, et la détermination des paramètres se font par les séries divergentes, que nous avons appris à sommer (*loc. cit.*).

La loi des températures indique que les isothermes sont des courbes  $z = Ax^4$ .

III. Si la surface chaude n'est pas illimitée vers le haut, on forme, de la manière suivante, une solution très approchée (fondée encore sur le non-recul de la chaleur dans les filets). Soit  $h$  la hauteur de la bande plane chaude. On calculera les vitesses  $U_0$  et  $W_0$  pour  $z = h$ , comme si la bande était indéfinie vers le haut, puis on formera, pour l'espace s'étendant au-dessus, une solution analogue à (2), soit  $\Phi = z^{\alpha'} F(xz^{-\beta'})$ , que l'on déterminera par les conditions  $\partial\Phi : \partial x = 0$ ,  $\partial\Phi : \partial z = 0$ , pour  $x = 0$ , c'est-à-dire pour  $u = 0$  (par raison de symétrie); et  $\partial\Phi : \partial x = W_0$ ,  $\partial\Phi : \partial z = -U_0$ , pour  $u = \infty$  ( $z = 0$ ). Ces deux dernières conditions qui sont des conditions en  $x$ , ne sont pas exactement vérifiables; mais il se trouve qu'elles le sont cependant avec une approximation suffisante, parce que, pour les grandes valeurs de  $u$ ,  $f$  est de l'ordre de  $1 : u$ . Il faut simplement prendre  $\alpha'$  négatif, et assez grand en valeur absolue ( $\beta' = -\alpha' - 1$ ).

ÉLECTRICITÉ. — *Sur des phénomènes de transition découverts dans les aluns à basse température.* Note de M. **ROBERT GUILLIEN**, présentée par M. Aimé Cotton.

Le sulfate d'ammonium subit une transition  $\lambda$  <sup>(1)</sup> vers  $-50^\circ\text{C}$ ., accompagnée d'une très forte absorption électrique et d'une très forte anomalie de la constante diélectrique <sup>(2)</sup>. J'ai recherché si les sels doubles de  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  montraient de tels phénomènes. La constante diélectrique de  $\text{SO}_4\text{Fe}$ ,  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  a une anomalie vers  $-50^\circ\text{C}$ ., celle de  $\text{SO}_4\text{Cu}$ ,  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  n'en a pas.

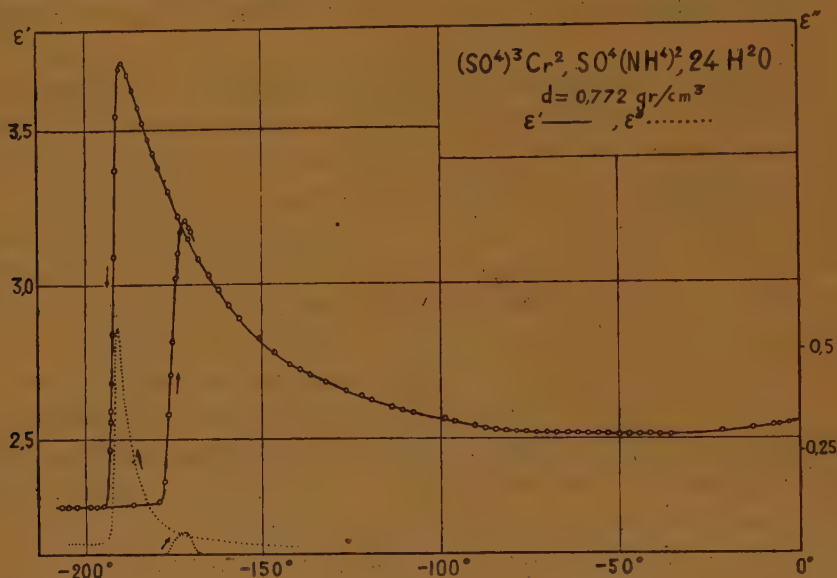
J'ai étudié ensuite la constante diélectrique  $\epsilon'$  de l'alun de fer et d'ammonium dont la variation thermique a été toute différente;  $\epsilon'$  décroît de  $+25^\circ\text{C}$ . jusque vers  $-100^\circ\text{C}$ ., croît ensuite jusque vers  $-187^\circ\text{C}$ . et diminue alors brusquement, l'absorption électrique  $\epsilon''$  passe également par un maximum, les courbes  $(\epsilon', t)$  et  $(\epsilon'', t)$  ayant même forme que celles de

(1) J. L. CRENSHAW et I. RITTER, *Zeits. für Phys. Chem.*, B, 8, 1930, p. 255.

(2) R. GUILLIEN, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 980.



la figure. J'ai constaté que la chaleur spécifique  $c$  a aussi un maximum: il s'agit vraisemblablement d'une transition  $\lambda$ . Malgré l'hystérésis thermique des phénomènes, on peut affirmer que  $c$ ,  $\epsilon''$ ,  $\epsilon'$  ne sont pas maxima en même



temps : quand  $t$  croît,  $c$  est maxima à  $-188^\circ,4\text{C.}$ ,  $\epsilon''$  à  $-187^\circ,9\text{C.}$ ,  $\epsilon'$  à  $-187^\circ,5\text{C.}$ , la fréquence étant de 111 kilocycles. Une étude préliminaire de la dispersion a montré que  $\epsilon'$  ne dépend de la fréquence que dans la région où  $\epsilon''$  est appréciable ( $-160^\circ\text{C.}$  à  $-200^\circ\text{C.}$ ). Pour une poudre cristalline de densité  $0,806 \text{ g/cm}^3$ , à 994 kilocycles  $\epsilon''$  est 7 fois plus grand qu'à 136 Kc, mais le maximum de  $\epsilon'$  est plus petit de 26 %.

J'ai trouvé des phénomènes très semblables pour d'autres aluns. L'alun ordinaire  $(\text{SO}_4)_2\text{AlK}, 12 \text{H}_2\text{O}$  se distingue des autres :  $\epsilon''$  est négligeable, la courbe  $(\epsilon', t)$  n'a pas de maximum, mais un simple coude à  $-183^\circ,9\text{C.}$  Les phénomènes de transition peuvent exister sans la présence de  $\text{NH}_4^+$ , ils disparaissent dans l'alun de fer déshydraté, le réseau cristallin étant alors détruit on peut seulement dire que ces phénomènes sont dus soit à l'eau, soit au réseau cristallin. Il est intéressant de remarquer que le maximum de  $\epsilon''$  a lieu pour tous ces corps à une température inférieure à celle du maximum de  $\epsilon'$  comme pour les liquides visqueux. Ceci est d'accord avec les idées de Pauling <sup>(3)</sup> suivant lesquelles un moment électrique peut avoir sa

<sup>(3)</sup> *Phys. Review*, 36, 1930, p. 430.



rotation gênée au-dessous d'une certaine température par l'action du réseau.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus pour les aluns  $(\text{SO}^4)^2 \text{AB}, 12 \text{H}_2\text{O}$ , les quantités mesurées au refroidissement sont affectées d'une flèche  $\downarrow$ , les quantités mesurées au réchauffement sont affectées d'une flèche  $\uparrow$ . La température du maximum de  $\varepsilon'$  est  $t_1$ , celle du maximum de  $\varepsilon''$  est  $t_2$ ,  $\Delta\varepsilon' = (\varepsilon'_{t_1} - \varepsilon'_{-210^\circ})/\varepsilon'_{-210^\circ}$ ,  $d$  est la densité de la poudre cristalline en  $\text{gr/cm}^3$ .

A.	B.	$d$ .	$\downarrow \Delta\varepsilon'$ .	$\downarrow t_1$ .	$\uparrow \Delta\varepsilon'$ .	$\uparrow t_1$ .	$\downarrow t_2$ .	$\uparrow t_2$ .
Fe	$\text{NH}^4 \dots$	0,712	0,99	-187,5	0,99	-187,5		-187,9
Cr	$\text{NH}^4 \dots$	0,772	0,71	-189,7	0,41	-171,7	-190,85	-172
Al	$\text{NH}^4 \dots$	0,883	0,34	-194,2	0,34	-194	-200,6	
Cr	K.....	0,781	0,48	-191,7	0,36	-178,7	-196,6	
Al	K.....	0,963	0,009	-183,9	0,009	-183,9		

**ÉLECTRICITÉ.** — *Récents comparaisons des unités électriques des divers pays.* Note de MM. **ALBERT PÉRARD**, **MIROSLAV ROMANOWSKI** et **MICHEL ROUX**, présentée par M. Charles Fabry.

Le Comité international des Poids et Mesures avait prévu pour le mois de juin 1939 une réunion de son Comité consultatif d'Électricité, dans le but de préparer le passage, au 1<sup>er</sup> janvier 1940, des unités électriques dites internationales (à représentation artificielle) aux unités électriques absolues (dérivant des unités électromagnétiques C.G.S.). Conformément à la mission confiée au Bureau international, nous avons exécuté, en vue des travaux de ce Comité consultatif, une comparaison très précise des étalons électriques des grands laboratoires nationaux, de façon à déterminer les écarts qui existent, en l'état présent, entre les unités *internationales* réalisées et conservées par les divers pays. Cette étude a été effectuée au début de 1939 par deux d'entre nous (Pérard et Romanowski) pour les ohms étalons, et par deux autres d'entre nous (Romanowski et Roux) pour les éléments Weston, étalons de force électromotrice.

La méthode employée pour la comparaison des résistances était une variante du pont double de Thomson qui avait servi à des comparaisons analogues précédentes. Il faut toutefois signaler que cette méthode a été profondément modifiée avant cette dernière comparaison, en vue de l'élimination des résistances des prises de courant de potentiel des ohms étalons. Pour autant qu'il est possible de porter un jugement sur la précision atteinte, par l'examen des erreurs résiduelles enregistrées au cours



des mesures, on peut estimer que cette précision s'est constamment élevée au cours des travaux successifs : en 1935, les plus fortes erreurs résiduelles étaient de l'ordre de  $0^{\mu\Omega},3$ , en 1937 de l'ordre de  $0,15$ ; en 1939 elles sont, sauf une seule exception, inférieures au dixième de microhm. Les précautions générales prises pour ce dernier travail ont été équivalentes à celles des travaux précédents <sup>(1)</sup>. En tenant compte d'une part des écarts trouvés par nous entre les valeurs des étalons, et d'autre part des valeurs communiquées par les laboratoires nationaux d'après les mesures effectuées par eux avant et après nos expériences en fonction de leurs unités respectives, on peut trouver les écarts des unités nationales elles-mêmes entre elles. Ces écarts sont présentés dans le tableau ci-dessous; dans le but de mettre en évidence les évolutions subies par les unités des laboratoires, en dehors des changements qu'ont apportés volontairement certains de ces laboratoires à leur unité, la base de référence de ce tableau n'est pas l'unité moyenne au moment même de chacune des mesures, mais l'unité moyenne  $\Omega_M$  à une époque fixe, celle de la session du Comité consultatif en 1935, cette unité moyenne étant supposée conservée ensuite par la moyenne des six grands laboratoires nationaux, compte tenu de leurs changements intentionnels.

*Valeurs successives des unités nationales de résistance électrique <sup>(1)</sup>.*

	Nov. 1933 $\Omega_M$	Mars 1935 $\Omega_M$	Déc. 1936 $\Omega_M$	Fév. 1939 $\Omega_M$
Allemagne, $\Omega_A$ .....	+10,6 $\mu\Omega$	+ 9,8 $\mu\Omega$	+ 6,6 $\mu\Omega$	+ 9,1 $\mu\Omega$
États-Unis, $\Omega_E$ .....	— 6,4	— 5,5	— 3,7	— 3,2
France { $\Omega_F$ .....	+73,0	+69,5	—	—
{ $\Omega_F$ modifié. ...	—	0,0	+ 0,9	+ 3,7
Grande-Bretagne, $\Omega_G$ ...	— 5,2	— 3,6	— 3,9	— 6,5
Japon, $\Omega_J$ .....	— 8,3	—11,2	—10,0	—14,4
U. R. S. S. { $\Omega_U$ .....	+ 9,5	+10,6	—	—
{ $\Omega_U$ modifié.	—	0,0	— 0,4	+ 0,8

Pour comparer les groupes d'éléments Weston représentant les volts des laboratoires nationaux, on s'est servi d'un potentiomètre établi spécialement pour le Bureau international et adapté à la mesure des faibles forces électromotrices résultant de la mise en opposition des deux

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1288; 199, 1934, p. 523.

<sup>(2)</sup>  $\Omega_M$  moyenne de la colonne de mars 1935, en prenant pour la France  $\Omega_F$  modifié et pour l'U. R. S. S.  $\Omega_U$  non modifié, cette dernière modification n'ayant été apportée qu'après la session du Comité consultatif.



éléments en comparaison. L'examen des erreurs résiduelles montre ici que la précision atteinte au cours des comparaisons est, de même qu'en 1937, de l'ordre de 2 à 3 dixièmes de microvolt; en 1934, la précision avait été un peu inférieure. Les résultats sont exprimés dans le tableau ci-dessous, où  $V_M$  a une définition semblable à celle donnée plus haut pour  $\Omega_M$  (colonne décembre 1934 :  $V_F$  modifié et  $V_U$  non modifié).

*Valeurs successives des unités nationales de force électromotrice.*

	Déc. 1934	Janv. 1937	Fév. 1939
	$V_M$	$V_M$	$V_M$
Allemagne, $V_A$ .....	$-4 \mu V$	$-7,3 \mu V$	$-5,5 \mu V$
Etats-Unis, $V_E$ .....	-12	-9,5	-11,2
France { $V_F$ .....	-76	-	-
{ $V_F$ modifié.....	0	+0,7	+18,5
Grande-Bretagne, $V_G$ .....	+5	+7,6	+6,5
Japon, $V_J$ .....	-2	+0,7	+1,3
U. R. S. S. { $V_U$ .....	+13	-	-
{ $V_U$ modifié.....	0	-5,5	-23,1

Les modifications subies par les unités de force électromotrice sont sensiblement plus fortes que celles des unités de résistance. Cela tient évidemment à la nature des instruments servant à les conserver les unes et les autres : élément de pile électrique ou fil métallique recuit.

ELECTROMAGNÉTISME. — *Sur les oscillations électromagnétiques naturelles d'une cavité sphérique.* Note de M. MARC JOUGUET, présentée par M. Émile Jouguet.

On considère, dans un corps parfaitement conducteur, une cavité ayant la forme d'une sphère de rayon  $a$ , et l'on se propose de déterminer les régimes d'oscillations électromagnétiques qui lui sont propres. On utilise, pour cela, les équations de Maxwell en coordonnées polaires  $r$ ,  $\theta$  et  $\varphi$ . Il existe, d'une part, des régimes présentant la symétrie de révolution et, d'autre part, des régimes dans lesquels certains plans méridiens sont des plans nodaux pour l'un ou l'autre des deux champs.

La présente Note ne traite que des premiers; pour les déterminer, on cherche des intégrales telles que les composantes des champs soient de la forme

$$e^{j\omega t} F(r, \theta)$$



Dans ces conditions, les équations de Maxwell se réduisent aux suivantes (unités électromagnétiques)

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} j \frac{\omega}{c^2} r^2 \sin \theta E_r = \frac{\partial}{\partial \theta} (r H_\varphi \sin \theta), \\ j \frac{\omega}{c^2} r E_\theta = - \frac{\partial}{\partial r} (r H_\varphi), \\ j \frac{\omega}{c^2} E_\varphi = \frac{\partial}{\partial r} (r H_\theta) - \frac{\partial H_r}{\partial \theta}, \\ j \omega r^2 \sin \theta H_r = - \frac{\partial}{\partial \theta} (r E_\varphi \sin \theta), \\ j \omega r H_\theta = \frac{\partial}{\partial r} (r E_\varphi), \\ j \omega r H_\varphi = - \frac{\partial}{\partial r} (r E_\theta) + \frac{\partial E_r}{\partial \theta}. \end{array} \right.$$

Les intégrales doivent satisfaire aux conditions suivantes :

a. Les composantes des champs doivent être finies en tout point de la cavité et, en outre,  $E_\varphi$  et  $H_\varphi$  doivent être nulles sur l'axe de révolution.

b. Sur la surface de la sphère le champ électrique doit être normal;  $E_\varphi = E_\theta = 0$  pour  $r = a$ .

En posant  $Z = r E_\varphi \sin \theta$  et  $N = r H_\varphi \sin \theta$ , et en éliminant  $E_r$ ,  $E_\theta$ ,  $H_r$  et  $H_\theta$  entre les équations (1), on obtient, pour déterminer  $Z$  et  $N$ , deux équations séparées et identiques de la forme

$$(2) \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \theta^2} - \frac{1}{r^2} \cot \theta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} + k^2 \Phi = 0,$$

dans laquelle  $\Phi$  désigne  $Z$  ou  $N$  et  $k = \omega/c$ .

Du fait que les équations en  $Z$  et  $N$  sont séparées résulte l'existence de deux types d'oscillations fondamentales :

1° *Type magnétique* ( $Z = 0$  d'où  $H_r = H_\theta = 0$ ). — Les lignes de force magnétique sont des cercles ayant tous l'axe de révolution pour axe; les lignes de force électrique sont dans les plans méridiens et leur équation générale en coordonnées polaires est  $N(r, \theta) = \text{constante}$ .

Les conditions aux limites  $b$  se réduisent à  $\partial N / \partial r = 0$  pour  $r = a$ .

2° *Type électrique* ( $N = 0$  d'où  $E_r = E_\theta = 0$ ). — Les lignes de force électrique sont des cercles coaxiaux; les lignes de force magnétique sont dans les plans méridiens et ont pour équation  $Z(r, \theta) = \text{constante}$ .

Les conditions  $b$  se réduisent à  $Z = 0$  pour  $r = a$ .

Désignant maintenant par  $\Psi$  l'une des composantes  $E_\varphi$  ou  $H_\varphi$ , si l'on

cherche les intégrales de (2) telles que  $\Psi$  soit le produit d'une fonction de  $\theta$  par une fonction de  $r$ , on trouve, pour celles qui satisfont aux conditions (a), l'expression générale

$$(3) \quad \Psi = A r^{\alpha+1} P_{\alpha+1}^1 J\left(\alpha + \frac{3}{2}, kr\right),$$

dans laquelle  $A$  est une constante arbitraire,  $\alpha$  un entier quelconque positif ou nul; on désigne par  $P_n^m$  les polynômes de Legendre en  $\sin\theta$  et  $\cos\theta$ ; enfin  $J(p, x)$  représente la fonction de Bessel

$$(4) \quad J(p, x) = 1 - \frac{x^2}{2^2(p+1)} + \frac{x^4}{2^4 \cdot 1 \cdot 2(p+1)(p+2)} - \dots$$

Les polynômes de Legendre qui figurent dans (3) ont la forme générale

$$(5) \quad P_{\alpha+1}^1 = \sin\theta f_{\alpha}(\cos\theta),$$

$f_{\alpha}$  étant un polynôme de degré  $\alpha$  en  $\cos\theta$ , qui ne contient que des termes de degré pair (zéro compris) ou des termes de degré impair suivant que  $\alpha$  est lui-même pair ou impair, et dont les coefficients se calculent par la formule de récurrence

$$(6) \quad a_{n+2} = \frac{(n-\alpha)(n+\alpha+3)}{(n+1)(n+2)} a_n.$$

A chaque valeur de  $\alpha$  correspondent une série infinie de régimes type magnétique et une série infinie de régimes type électrique. Les fréquences d'oscillation sont déterminées par la condition (b) qui donne les équations en  $ka$

$$(7) \quad (\alpha+2) J\left(\alpha + \frac{3}{2}, ka\right) + ka \frac{d}{dx} J\left(\alpha + \frac{3}{2}, ka\right) = 0$$

pour les séries du type magnétique, et

$$(8) \quad J\left(\alpha + \frac{3}{2}, ka\right) = 0$$

pour les séries du type électrique.

**AÉROSOLS.** — *Ultramicroscopie à grande distance frontale pour l'étude des aérosols.* Note (1) de M. **PIERRE TAUZIN**, présentée par M. Charles Fabry.

Le microscope est construit d'habitude pour observer des objets placés très près de sa lentille frontale. C'est là parfois un inconvénient, déjà

---

(1) Séance du 26 juin 1939.



signalé, notamment lorsqu'il s'agit d'observer un corps porté à température élevée <sup>(2)</sup>, ou certains minéraux de forme compliquée <sup>(3)</sup>. Le même inconvénient existe pour l'observation ultramicroscopique des particules en suspension dans les gaz (aérosols). Ces particules, contenues dans de petites cuves, disparaissent rapidement du champ d'observation par dépôt sur les parois. Il peut y avoir intérêt à produire les aérosols dans des cuves de grand volume et à observer, de l'extérieur, les particules au centre de la cuve. La première expérience réalisée dans ce sens est due à Millikan <sup>(4)</sup>; cet auteur suivait le mouvement d'une gouttelette d'huile distante de 60<sup>cm</sup> du verre frontal de la lunette d'observation.

J'ai réalisé deux montages, pour observer des particules, l'un au centre d'une cuve cubique de 10<sup>cm</sup> de côté intérieur, l'autre au centre d'une chambre cubique de 4<sup>m</sup> de côté intérieur. Des montages pour des cuves de dimensions différentes sont faciles à imaginer. La figure représente ces montages. Les particules sont observées dans la direction S'P<sub>1</sub>, perpendiculaire au faisceau qui les éclaire, ou mieux dans une direction S'P<sub>2</sub>, très voisine de ce faisceau. Ces particules sont, comme on sait, d'autant plus lumineuses qu'on les observe dans une direction plus voisine du faisceau directement transmis.

La source lumineuse S est le cratère positif d'un arc au charbon de 5 ampères. La lentille d'éclairage E donne une image de ce cratère au centre de la cuve. Pour la cuve de 10<sup>cm</sup> de côté, E est un objectif photographique ( $f = 11^{\text{cm}}$ ,  $0 = 2^{\text{cm}}, 9$ ). Pour la cuve de 4<sup>m</sup> de côté, E est un objectif astronomique ( $f = 225^{\text{cm}}$ ,  $0 = 16^{\text{cm}}$ ). Pour chaque cuve, l'objectif d'observation est identique à l'objectif d'éclairage. Cet objectif d'observation donne une image réelle des particules situées au centre de la cuve, image que l'on observe avec un oculaire.

Si l'on veut mesurer la vitesse de chute des particules, il faut empêcher les mouvements de l'air à l'intérieur des cuves. La figure montre le schéma de ces cuves; elles sont constituées par des parois métalliques, isolées thermiquement du milieu extérieur par du liège. Malgré ces précautions, le faisceau d'éclairage chauffe les glaces G<sub>1</sub> et G<sub>2</sub> qu'il traverse, et produit toujours des mouvements ascendants de l'air le long de ces glaces.

---

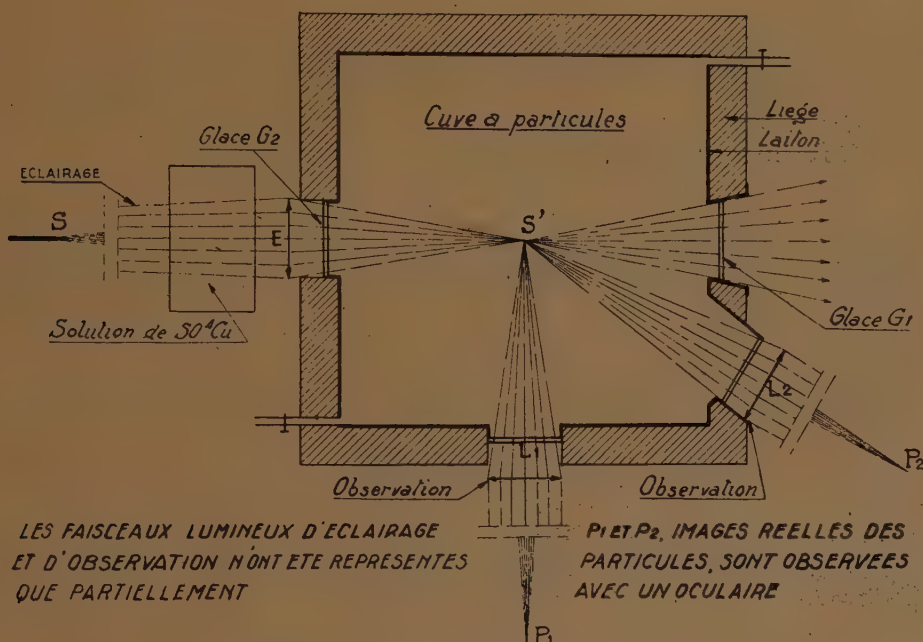
<sup>(2)</sup> BOUASSE, *Construction, description et emploi des appareils de mesure et d'observation*, p. 327.

<sup>(3)</sup> G. DEFLANDRE, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 1242.

<sup>(4)</sup> *L'Électron*, traduction Lepape.

On fait obstacle à ces mouvements, dans une certaine mesure, en plaçant  $G_1$  et  $G_2$  en saillie sur les parois de la cuve, le faisceau d'éclairage étant horizontal. En outre on interpose sur le trajet de ce faisceau la cuve classique contenant une solution de sulfate de cuivre.

Une autre difficulté provient du fait que les faisceaux lumineux d'éclairage



Coupe par le plan horizontal du centre de la cuve.

rage et d'observation sont affaiblis par la diffusion due aux particules contenues dans la cuve. L'aérosol à étudier doit être d'autant moins concentré que la cuve où on l'observe a un plus grand volume.

L'ultramicroscopie à grande distance frontale est adaptée à diverses études, entre autres les suivantes :

a. *Coagulation des aérosols.* — Dans la cuve de 10<sup>cm</sup> de côté, j'ai observé de la fumée de tabac et de l'huile de vaseline pulvérisée. Mais, contrairement à ce que divers auteurs ont généralement trouvé par d'autres méthodes pour d'autres aérosols <sup>(5)</sup>, je n'ai jamais observé de chocs des particules entre elles.

b. *Relation entre la lumière diffusée d'une part et le diamètre des particules*

<sup>(5)</sup> WHYTLAW-GRAY et PATTERSON, *Smoke*, London, 1932, p. 42.



et leur nombre par centimètre cube d'autre part. — Dans la cuve de 10<sup>cm</sup> de côté, on peut observer la lumière diffusée par les particules; on peut mesurer leur vitesse de chute, et en déduire leurs diamètres; on peut enfin compter celles qui sont contenues dans un volume donné, limité optiquement par l'image d'une fente. On a donc tous les éléments pour établir la relation en question.

SPECTROSCOPIE. — *Étude de la transmission de quelques nitriles dans l'infrarouge lointain.* Note de MM. **PIERRE BARCHEWITZ** et **MAURICE PARODI**, présentée par M. Aimé Cotton.

Nous nous sommes proposé d'étudier la transmission de quelques nitriles dans la région du spectre infrarouge s'étendant de 180 à 550 cm<sup>-1</sup>. A cet effet, comme nous l'avons indiqué d'autre part <sup>(1)</sup>, nous avons formé des solutions de ces composés dans de la paraffine et l'absorption en a été étudiée au moyen d'un montage décrit dans un travail antérieur <sup>(2)</sup>.

Les bandes observées se trouvent classées dans le tableau ci-après.

Fréquences (en cm<sup>-1</sup>).

C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> CN.....	—	384 (D)	323	—	264	—	206	—	—	—
CCl <sup>3</sup> HCN.....	444	369 (D)	324	—	244	222	198	—	—	—
C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> CN.....	478	375 (D)	335	—	257	216	—	—	—	—
C <sup>3</sup> H <sup>7</sup> CN.....	502	386 (D)	—	290	250	—	—	—	—	—
CH <sup>3</sup> CN.....	—	390 (D)	350	313	283	271	260	244	228	210

L'examen de ce tableau conduit aux considérations suivantes :

a. Tous les nitriles examinés possèdent une bande d'absorption, distinguée par (D) dans le tableau, dont la fréquence est comprise entre 375 et 390 cm<sup>-1</sup>; nous pensons qu'elle est due à la vibration de déformation de la liaison C≡N; ceci est confirmé par le fait que la fréquence correspondante, active dans le spectre de diffusion, a été observée pour la plupart des composés indiqués; on l'a trouvée par exemple, égale à 380 cm<sup>-1</sup> pour l'acétonitrile et à 382 cm<sup>-1</sup> pour le propionitrile <sup>(3)</sup>.

b. L'ensemble des composés étudiés présente une autre série de bandes dont les fréquences oscillent entre 244 et 264 cm<sup>-1</sup>.

<sup>(1)</sup> M. PARODI, *Thèse*, Paris, 1938.

<sup>(2)</sup> P. BARCHEWITZ et M. PARODI, *Journal de Physique*, 10, 1938, p. 143.

<sup>(3)</sup> REITZ et SKKRADAL, *Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien*, 11b, 146, 1937, p. 398.

c. Les bandes observées pour l'acétonitrile, de fréquences inférieures à  $350\text{ cm}^{-1}$ , peuvent provenir de la rotation du groupement  $\text{CH}_3$  autour de l'axe de symétrie de la molécule.

Le moment d'inertie de ce groupement par rapport à l'axe de symétrie ressort à  $5,4 \cdot 10^{-40}\text{ g./cm}^2$ , ce qui conduit à une distance entre bandes de  $10,2\text{ cm}^{-1}$ ; elle est de l'ordre de grandeur de la distance observée entre certaines de nos bandes.

Pour confirmer l'existence des bandes de rotation, nous avons étudié la transmission de  $\text{CH}_3\text{I}$ ; les fréquences des bandes d'absorption trouvées sont (en  $\text{cm}^{-1}$ )

400, 344, 316, 274, 248, 217.

Dans l'hypothèse d'une structure rotationnelle, on peut comparer les fréquences décelées pour  $\text{CH}_3\text{CN}$  et  $\text{CH}_3\text{I}$  avec celles calculées à partir de la formule classique  $\nu = 10,2m$  ( $m$  étant un entier); on obtient le tableau suivant :

$m$ .....	31.	30.	29.	28.	27.	26.	25.	24.	23.	22.	21.
$\nu$ (calc.) .....	316	306	296	285	275	265	256	245	235	225	214
$\text{CH}_3\text{CN}$ , $\nu$ (obs.).....	313	—	—	283	271	—	260	244	—	228	210
$\text{CH}_3\text{I}$ , $\nu$ (obs.).....	316	—	—	—	274	—	—	248	—	—	217

La concordance est assez satisfaisante, malgré la dispersion relativement faible de notre dispositif optique qui peut nous avoir fait manquer certaines bandes.

PHOSPHORESCENCE. — *Sur l'effet photoélectrique et la photoconductibilité des sulfures phosphorescents et des fluorines.* Note de M. EMMANUEL VOYATZAKIS, présentée par M. Jean Perrin.

Les sulfures phosphorescents sont des substances semi-conductrices qui se présentent en petits grains. Les contacts électriques entre ces grains, comme entre les grains et les électrodes, sont défectueux, et c'est à ceci qu'est due en majeure partie la polarisation de l'effet de photoconductibilité et de l'effet photoélectrique extérieur. Une autre raison à invoquer est l'imperfection de la cristallisation, ces grains ne sauraient être considérés comme des cristaux uniques.

Les échanges électriques entre les grains et les électrodes sont très probablement les plus souvent conditionnés par des échanges d'ions électro-



lytiques mettant en jeu l'hygroscopicité de certains sels ou oxydes dont sont imprégnés ces sulfures.

Les expériences suivantes l'établissent d'une manière très nette.

*Sulfure de calcium phosphorescent.* — Ce composé est fort complexe. Il contient notamment une forte proportion de chaux, très hygroscopique.

J'ai repris des essais d'effet photoélectrique sur deux échantillons de provenance différente.

J'employais un appareil métallique portant une large fenêtre. Par l'emploi de charbon placé dans un tube à très large section et refroidi dans l'air liquide, on atteignait facilement un vide de l'ordre de  $10^{-5}$  mm. Ce vide était maintenu pendant plusieurs heures en présence de  $P^2O^5$ .

Ce CaS était déposé en couche très mince sur une plaque de platine de quelques centimètres carrés de surface. Ce dépôt était obtenu à partir d'une suspension de CaS dans la benzine selon une technique connue <sup>(1)</sup>. En face de cette plaque et à quelques millimètres, se trouvait un fil de platine de contour légèrement supérieur à celui de la plaque, le faisceau excitateur, fourni par un arc au Hg tombant sur la région centrale de la plaque. Ce fil était relié à l'électromètre tandis que la plaque était portée à la tension négative qui peut alors n'être que de quelques volts pour atteindre la saturation dans le vide.

Le platine donnant un effet photoélectrique pour les  $\lambda < 2600 \text{ \AA}$ , on recouvrait la fenêtre par une lame de verre corex dont la transparence s'annule brusquement un peu avant cette limite.

Voici les résultats obtenus avec un des échantillons de CaS, l'autre se comportant de manière analogue.

		Effet photoélectrique (divisions d'échelle par sec.).
CaS dans l'air	non desséché (press. atm.).....	0,78
	sec ( $P^2O^5$ ).....	0,05
» dans le vide.....		nul

Ainsi donc, par une dessiccation très soignée, j'ai pu faire disparaître l'effet photoélectrique de ces CaS.

*Sulfure de zinc phosphorescent.* — Ce produit contient en particulier du chlorure de zinc provenant de l'addition fusible faite au moment de la préparation, sel très hygroscopique et qui ne s'élimine jamais complètement par lavage.

Le ZnS ne donne jamais d'effet photoélectrique, mais l'effet de photoconductibilité est très net. Le CaS donne les deux effets. Je pense que la

(1) W. HAUSER, *Dissertation*, Heidelberg 1913; H. GÖTHEL, *Ann. der Phys.*, 5<sup>e</sup> série, 9, 1931, p. 865.

photoconductibilité de  $\text{ZnS}$  est due à des déplacements électroniques dans une bande de conductibilité ne concernant pas les niveaux communs les plus élevés du réseau.

J'ai fait des essais de photoconductibilité de plusieurs échantillons de  $\text{ZnS}$ , la poudre garnissant une rainure de 1<sup>mm</sup> de largeur. Voici un exemple des résultats obtenus avec l'un de ces échantillons :

		Effet de photoconductibilité (divisions par sec.).
ZnS dans l'air	non desséché.....	16,9
	sec.....	6,8
» dans le vide.....		3,4

*Fluorines.* — L'effet photoélectrique présenté par les fluorines naturelles ou synthétiques disparaît aussi complètement par dessiccation.

J'ai préparé les fluorines synthétiques, par fusion à 1400° dans le platine, de  $\text{CaF}_2$  obtenu à partir de produits pour analyse, le luminogène étant ajouté au moment de la fusion. Il est à signaler que le  $\text{CaF}_2$  fondu ainsi obtenu présenterait aussi un effet photoélectrique sans addition luminogène, sa luminescence par excitation par l'arc au mercure étant d'ailleurs très faible.

		Fluorine		Fluorure de calcium
		violette (Eu divalent ?).	synthétique (Sm triv.).	(sans addition).
Dans l'air	non desséché.....	8,3	9,1	6,3
	sec.....	0,08	0,09	1,33
» le vide.....		nul	nul	0,06

LUMINESCENCE. — *La luminescence de l'eau sous l'action des ultrasons.*

Note <sup>(1)</sup> de M. PETRE PAOUNOFF, présentée par M. Charles Fabry.

1. Je me suis proposé d'étudier plus en détail le phénomène de la luminescence de l'eau sous l'action des ultrasons <sup>(2)</sup>.

La plaque piézoélectrique est plongée dans un bain de pétrole. A travers ce liquide on transmet de l'énergie ultrasonore à l'eau contenue dans un récipient séparé. Pour des essais prolongés, lors desquels le liquide peut

<sup>(1)</sup> Séance du 26 juin 1939.

<sup>(2)</sup> H. FRENSEL und H. SCHULTES, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, (B), **27**, 1934, p. 421.



s'échauffer jusqu'au point d'ébullition, on emploie de l'eau courante pour le refroidir. La fréquence est de 400 kilo-cycles par seconde.

2. Avant tout, il fallait savoir si la luminescence de l'eau dépendait de la nature des gaz dissous. Pour cela j'employais un cylindre de verre, muni d'un robinet triple et rempli d'eau distillée. L'eau était saturée avec un des gaz  $H^2$ ,  $N^2$ ,  $CO^2$ ,  $O^2$ , ou bien avec de l'air. On la soumettait à l'action de l'ultrason en pleine obscurité, les yeux s'étant reposés et accommodés. On constate que la lumière ne paraît dans l'eau que lorsqu'en elle il y a de l'oxygène ou bien de l'air absorbé.

3. On a pris des spectrogrammes de cette lumière, l'intensité de l'ultrason atteignant 900 baryes. Les essais duraient de 12 à 48 heures. Le spectre reçu est une large bande de 445 à 558 m $\mu$ . L'image du spectre sur la plaque photographique est plus intense vers la limite des ondes longues.

4. L'eau était saturée de  $H^2$ ,  $O^2$ ,  $N^2$ , ou bien de l'air. Après l'action de l'ultrason sur l'eau pendant 3 à 4 heures on a fait une série de mesures pour déterminer la quantité et la nature du gaz resté dans l'eau. Pour cela on prenait un échantillon de l'eau dans une ampoule de verre, préalablement bien vidée, et à l'aide d'un appareil d'analyse de gaz on a obtenu les résultats suivants :

Gaz.....	Hydrogène.			Nitrogène.			Oxygène.			
	540.	540.	540.	540.	540.	540.	540.	540.	140.	40.
Baryes.....										
Quantités trouvées (cm <sup>3</sup> par litre)...	11,3	10,6	10,4	8,6	8,4	8,6	1,7	1,5	0,5	26,0
Quantité normale %.	61	59	57	50	48	49	5	5	2	80
Ozone.....	—	—	—	—	—	—	10,5	10,3	9,9	1,3

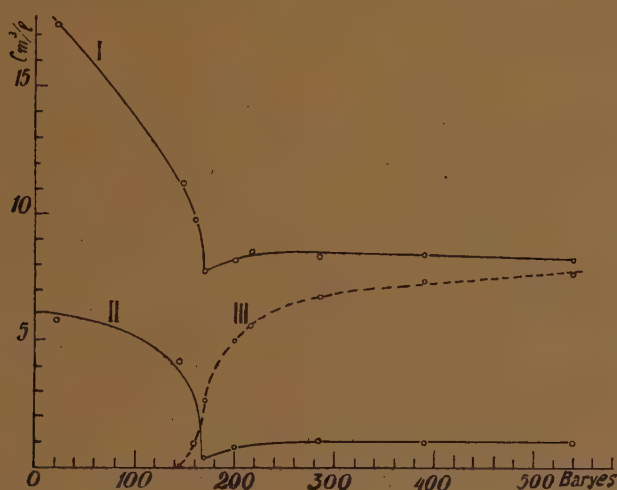
On voit que les résultats trouvés avec de l'oxygène sont tout à fait différents de ceux obtenus avec  $H^2$  et  $N^2$ . En faisant varier l'intensité de l'ultrason on constate que la quantité d'oxygène devient très petite et atteint son minimum vers 140 baryes d'intensité de l'ultrason. Une certaine quantité des gaz absorbés est liquifiée à l'aide de l'air liquide; après son évaporation l'analyse montre que c'est de l'ozone.

Les résultats obtenus avec de l'eau contenant de l'air dissous sont donnés ci-dessous.

Intensité de l'ultrason.	22.	145.	160.	170.	200.	215.	285.	390.	540.
Azote.....	11,7	7,1	8,8	7,4	7,4	7,7	7,4	7,5	7,3
Oxygène.....	5,8	4,2	1,0	0,4	0,8	0,8	1,0	0,9	1,0
Total.....	17,5	11,3	9,8	7,8	8,2	8,5	8,4	8,4	8,3

L'oxygène présente la même exception que dans les mesures avec les gaz purs.

5. Durant les essais avec de l'air on a exposé pendant 10 minutes une plaque photographique à la luminescence de l'eau. On a déterminé de cette façon l'intensité de la lumière correspondant aux différentes intensités de l'ultrason. La courbe trouvée montre que la lumière intense apparaît



I. Oxygène et azote. — II. Oxygène. — III. Luminescence (en valeurs relatives).

lorsque la quantité d'oxygène dans l'eau atteint son minimum et son intensité croît après cela avec celle de l'ultrason. Ce fait correspond à l'augmentation de l'ozone dans l'eau.

Les photographies de l'eau soumise à l'action de l'ultrason montrent que la lumière est plus intense aux plans nodaux des ondes stationnaires. D'autres mesures photométriques ont permis de déterminer le flux lumineux émis qui est de l'ordre de 0,025 lumen à 400 baryes d'intensité de l'ultrason.

6. La conclusion de ces recherches est que la luminescence de l'eau sous l'action de l'ultrason est due à la présence de l'oxygène dissous. Le spectre reçu comparé au spectre de l'ozone lors de sa décomposition qui est une bande de 460 à 560  $m\mu$  et l'existence de ce gaz dans l'eau montrent que la lumière provient de la décomposition de l'ozone sous l'action de l'ultrason.

Dans les conditions de l'expérience la quantité des gaz  $H^2$  et  $N^2$  qui reste dans l'eau après l'action continuelle de l'ultrason est environ la moitié de la quantité absorbée normalement. L'explication probable de ce



phénomène est la suivante : sous l'action de l'ultrason l'eau est entièrement dégazée aux plans ventraux des ondes stationnaires, tandis qu'aux nœuds la quantité de gaz ne change pas.

**ÉLECTROLUMINESCENCE.** — *Luminescence dans les champs électriques et phénomènes électroniques dans les semi-conducteurs.* Note de M. **GEORGES DESTRIAU**, présentée par M. Jean Perrin.

Suivant le schéma de Wilson du réseau électronique d'un cristal, lorsqu'un semi-conducteur est soumis à l'action d'un champ électrique intense, les électrons qui par suite de l'agitation thermique effectuent dans la direction du champ un libre parcours suffisamment grand, acquièrent l'énergie suffisante pour franchir l'intervalle interdit et venir se loger dans la première bande permise normalement vide du réseau, ou même être projetés totalement hors du cristal. D'où les phénomènes d'accroissement de conductibilité et de luminescence dans les champs intenses, ainsi que l'émission froide d'électrons.

Étant donnée l'origine commune de ces trois phénomènes, on doit s'attendre à ce que leurs intensités soient exprimées en fonction du champ excitateur par des relations analogues. J'ai cependant indiqué <sup>(1)</sup> comme loi approchée de l'électrophotoluminescence reliant l'éclat  $\mathcal{E}$  au champ excitateur  $H$  la relation

$$\mathcal{E} = A e^{-\frac{n}{H}}.$$

En fait, dans l'excitation de la luminescence par les champs intenses le logarithme de l'éclat  $\mathcal{E}$  n'est qu'approximativement une fonction linéaire de l'inverse du champ  $H$ , la courbe représentative est légèrement concave vers le haut, on doit donc admettre une forme de variation plus précise

$$\mathcal{E} = AH^n e^{-\frac{n}{H}}.$$

Les résultats expérimentaux répétés sur une grande étendue de variation du champ  $H$  fournissent en moyenne  $n = 2$ ; on retrouve donc pour l'électrophotoluminescence exactement la même relation que pour l'accrois-

---

<sup>(1)</sup> G. DESTRIAU, *Journ. Chim. Phys.*, 34, 1937, p. 117, 327 et 462; *Soc. franç. Chim. Phys.*, 1938; *Soc. Sci. Phys. et Nat. de Bordeaux*, 1937; *Trans. of the Far. Sty*, 35, 1939, p. 227; *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 891.

sement de conductibilité dans les champs intenses et l'émission froide d'électrons.

L'étude de l'action de la température sur l'émission de lumière dans les champs intenses vient confirmer les vues précédentes. Sous l'action de la seule agitation thermique un nombre restreint d'électrons se trouve en équilibre statistique dans la première bande permise normalement vide du réseau électronique, d'où possibilité d'une semi-conductibilité propre du réseau. En élevant la température, le nombre de ces électrons croît et la conductibilité du semi-conducteur s'accroît suivant une loi de la forme

$$c = AT^n e^{-\frac{B}{T}} \quad (n < 0; T, \text{ température absolue}).$$

Pareillement j'ai pu vérifier qu'à champ maximum constant (excitation par champ sinusoïdal de fréquence 50 périodes) l'émission d'électrophotoluminescence s'accroissait avec la température suivant une relation identique. Les courbes donnant les variations de  $\log \mathcal{E}$  en fonction de l'inverse de la température étant sensiblement rectilignes mais présentant une légère concavité vers le bas. On a donc bien

$$\mathcal{E} = AT^n e^{-\frac{B}{T}} \quad (n < 0).$$

L'identité des relations obtenues confirme bien l'origine commune de ces divers phénomènes, ainsi les considérations théoriques établies notamment dans le cas des variations de conductibilité peuvent être transposées intégralement en électrophotoluminescence.

A noter que j'ai pu répéter les expériences d'excitation de luminescence par les champs électriques variables en opérant dans le vide, en dehors cette fois de tout liquide isolant et sous des tensions élevées de 50 000 à 100 000 volts rendues ici nécessaires par la plus grande distance des électrodes (5 à 10<sup>mm</sup>) et la valeur élevée de la constante diélectrique du SZn par rapport à celle du vide.

PHOTOGRAPHIE. — *Sur la répartition spectrale de la lumière diffusée par l'image photographique dans l'ultraviolet.* Note de M. CASIMIR JAUSSEAN, présentée par M. Charles Fabry.

Je me suis proposé d'étudier la répartition spectrale de la lumière diffusée par une image photographique développée, pour plusieurs valeurs de l'angle de diffusion. Cette image est éclairée uniformément sur quelques



millimètres carrés, à l'aide d'un ensemble de deux lentilles achromatiques quartz-fluorine, qui y concentre, en incidence normale, la lumière d'un tube à hydrogène. Elle est placée sur l'axe vertical de rotation d'un bras métallique rigide portant un spectrographe en quartz. Le réglage consiste à disposer la plage et le spectrographe de manière que l'axe optique du collimateur passe toujours, au cours de la rotation, par le centre de la surface éclairée. Pour chaque orientation du spectrographe on photographie, avec une pose de durée constante, le spectre de la lumière diffusée; les plaques, graduées en éclairement à l'aide d'écrans platinés en quartz, sont, après développement, étudiées au microphotomètre enregistreur.

Le montage est réalisé de telle sorte que c'est toujours après traversée de la plage étudiée que se produit la diaphragmation du faisceau. Les clichés permettent donc de comparer, pour chaque longueur d'onde, les flux lumineux, incident et diffusé, recueillis dans un même angle solide. Comme, seul, le second de ces flux dépend de l'ouverture du faisceau incident, leur rapport n'est connu qu'à un facteur près, qui reste constant.

Les résultats sont à peu près indépendants des conditions d'obtention des plages étudiées. Pour une même plage, les spectres de diffusion diffèrent nettement selon que l'angle  $\theta$  de la direction d'observation avec la direction de transmission régulière (angle de diffusion) est aigu ou obtus.

Pour un angle de diffusion aigu, la proportion de lumière diffusée est maximum dans une région spectrale voisine de celle de la bande de transparence de l'argent; mais la longueur d'onde  $\lambda_M$  de ce maximum dépend de l'angle de diffusion et augmente avec lui, comme le montre le tableau ci-dessous relatif à une des plages étudiées.

$\theta$ .....	0°.	10°.	20°.	30°.	40°.
$\lambda_M$ .....	3160	3175	3200	3210	3220

Pour un angle de diffusion obtus, le maximum précédent n'existe pas : la proportion de lumière diffusée, d'abord presque constante dans le visible, décroît ensuite très rapidement vers 3200 Å, puis reste à peu près constante pour les longueurs d'onde plus courtes.

La comparaison de la lumière diffusée, non pas à la lumière incidente, mais à la lumière recueillie dans la direction de transmission régulière, permet d'interpréter ces résultats. Les courbes, qui représentent, en fonction de la longueur d'onde, le rapport du flux diffusé au flux transmis dans le même angle solide, présentent toutes un minimum vers 3160 Å même

pour les angles de diffusion obtus. Leur forme, très analogue à celle de la courbe de pouvoir réflecteur de l'argent, permet, quel que soit l'angle de diffusion, de considérer la lumière diffusée comme étant de la lumière transmise dont la composition spectrale a été altérée par la réflexion sur les grains d'argent.

Le déplacement de la longueur d'onde du maximum de lumière en fonction de l'angle de diffusion (voir tableau) peut donc être attribué à l'influence des multiples réflexions subies par un rayon lumineux au cours de sa traversée de l'image photographique. Le phénomène est d'ailleurs certainement compliqué par la petitesse des grains, qui entraîne de la diffraction, mais l'effet de réflexion reste, sans aucun doute, le plus important.

On peut déduire de ce cas particulier une conclusion générale : l'étude de la lumière diffusée par un corps solide ne conduit pas, dans tous les cas, à la connaissance de la position des accidents de la courbe d'absorption de ce corps, et l'analyse spectrale par diffusion ne saurait constituer une méthode parfaitement sûre.

ATOMISTIQUE. — *Spectres de l'émission propre ondulatoire du radon et de ses dérivés. Raies attribuables à l'élément 85.* Note de M. HORIA HULUBEI et M<sup>lle</sup> YVETTE CAUCHOIS, présentée par M. Jean Perrin.

Dès 1934 nous avons publié <sup>(1)</sup> une Note préliminaire sur une nouvelle technique dans la spectrographie cristalline des rayons  $\gamma$ . Nous décrivions un appareil qui appliquait les propriétés de focalisation des réseaux cristallins courbés, utilisés par transmission, et les résultats très encourageants de son emploi pour l'analyse du rayonnement ondulatoire émis par le radon et ses dérivés dans une région spectrale comprenant leurs émissions K. Ayant pu disposer de nouveau d'un peu de Rn, nous avons abordé un autre domaine spectral, compris entre 700 et 1200 u. x., où se placent les raies L caractéristiques de ses dérivés connus. La spectrographie cristalline des rayons  $\gamma$  n'a fait l'objet que d'un très petit nombre de travaux; mais spécialement dans le domaine cité nous ne connaissons que la tentative de Rutherford et Andrade en 1914, dont Rutherford lui-même retoucha de son mieux les résultats fort imprécis <sup>(2)</sup>.

---

<sup>(1)</sup> H. HULUBEI et Y. CAUCHOIS, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 857.

<sup>(2)</sup> RUTHERFORD, CHADWICK, ELLIS, *Radiations from radioactive substances*, 1930.



Nous utilisons ici l'un de nos spectrographes pour rayons X, à cristaux courbés sous  $40^{\text{cm}}$  de rayon, que nous avons muni des diaphragmes en plomb épais nécessaires pour protéger la plaque photographique contre les rayonnements parasites. La disposition de la source et de ses protections de plomb est analogue à celle décrite (1). Un champ électrique arrête autant que possible les électrons émis par la source ou son voisinage. Un tube à rayons X peut se substituer à la source; il permet le contrôle des réglages; il sert aussi pour enregistrer, sur une petite hauteur des clichés, des raies X de référence parmi lesquelles les émissions L du polonium (3), du bismuth ou du plomb. Ainsi nous pouvons, soit reconnaître sans ambiguïté dans l'émission propre les raies qui sont caractéristiques d'éléments 84, 83 ou 82; soit faire une mesure du spectre avec la même précision que celle à laquelle nous atteignons pour des raies X ordinaires d'intensités et largeurs comparables.

Voici nos premiers résultats :

1° Comme nous le pensions, on obtient avec ce montage des raies d'émission propre beaucoup plus fines que celles données par les spectrographes à cristaux plans où le manque de luminosité oblige à employer des fentes larges, donc à sacrifier le pouvoir de résolution, qui ne dépend ici que de la qualité du cristal courbé.

La luminosité du montage dans le cas d'expérience [réflexion (201) du mica donnant un pouvoir séparateur meilleur que 0,5 u. x. ; surface utile du cristal seulement quelques millimètres carrés] permet d'enregistrer en quelques heures les émissions propres les plus fortes d'une source d'environ 100 m. c. de Rn. Des poses plus longues révèlent une grande richesse de raies. Et pourtant, comme nous l'avons contrôlé d'autre part, la paroi de verre de l'ampoule de Rn absorbe fortement le rayonnement à analyser, affaiblissant beaucoup sa proportion par rapport aux rayons durs gênants.

2° *Émissions caractéristiques observées.* — On identifie de suite, même sur poses courtes, l'émission L d'un élément 83 qui est prépondérante. Nous avons mesuré ou décelé  $83 L_{\alpha_1 \beta_1 \beta_2 \gamma_1, \alpha_2 \gamma_1 \beta_3 \beta_4 \beta_5 \beta_6} (\beta_7 + \beta'_7) \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4 \gamma_5 \gamma_6$ , donc, à l'exclusion de l qui ne se situe pas dans la région explorée, le spectre ordinaire complet du 83.

L'émission L de l'élément 84, reconnaissable, est beaucoup plus faible.

L'émission L de l'élément 82 est encore plus faible. Elle peut d'ailleurs être due partiellement aux parois de plomb se trouvant entre la source et

---

(3) H. HULUBEI, Y. CAUCHOIS et S. COTELLE, *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 1204.

le cristal; toutefois celles-ci étaient pour la plupart recouvertes d'aluminium.

L'émission L du 84 apparaît ici, relativement à celle du 83, avec une intensité beaucoup plus faible que celle à laquelle nous nous attendions d'après les résultats connus des spectres de rayons  $\beta$  ou  $\gamma$ . Il en est de même pour 82 L; mais d'éventuelles émissions parasites du plomb en proportions différentes dans notre travail et dans d'autres interdisent dans ce cas toute comparaison.

3° Outre ces trois familles de raies caractéristiques, d'autres apparaissent dont nous poursuivons l'analyse. Il semble bien qu'au moins certaines d'entre elles soient dues à des émissions nucléaires. Toute comparaison est impossible avec les nombres de Rutherford trop imprécis même pour les raies très fortes du 83. Nous tentons des recouvrements avec les spectres corpusculaires; mais les données en sont peu précises et ne s'étendent pas directement à ce domaine d'énergie.

Parmi ces raies observées, nous ne parlerons aujourd'hui que de deux groupes particuliers.

Tout d'abord les doublets  $\alpha_1, \alpha_2$ ,  $\beta_1, \beta_2$  et la raie  $\gamma_1$  du 83 sont accompagnés sur nos clichés de raies relativement fines et intenses, dont les plus fortes à 1139,7; 1137,5; 947,8 et 808,1. Leurs positions dans le spectre 83 L suggèrent une analogie avec les satellites bien connus de  $\alpha_1, \beta_2$  et  $\gamma_1$  du bismuth et leur interprétation possible par l'émission d'atomes multiplement ionisés à la suite de la conversion interne des rayons  $\gamma$ . Toutefois l'aspect général de ces *satellites* diffère nettement de celui des satellites du Bi excité cathodiquement qui sont relativement beaucoup moins intenses et définis, ce qui indique que les états et mécanismes quantiques en jeu ne doivent pas être identiques. Ces émissions et peut-être d'autres, encore incomprises, font aussi penser à l'émission d'atomes en cours de transformation ou dans lesquels le réarrangement des couches électroniques ne serait pas terminé.

D'autre part, nous citerons la raie 1082,6 u. x. (beaucoup plus nette sur nos clichés que 84 L  $\alpha_1$ ) en coïncidence, à la précision de cette mesure, avec ce que l'on doit attendre pour L  $\alpha_1$  d'un élément 85 (1082,66 u. x. d'après Bi et Po; 1083,46 d'après Bi et Ra). La recherche d'une éventuelle émission  $\beta_1$  correspondante montre une raie très faible vers 892 u. x. (prévisions Bi Po 891,5; Bi Ra 890,9). Or déjà en 1934, puis en 1935 sur



des spectres pris avec un quartz de 3<sup>mm</sup> d'épaisseur courbé sur 150<sup>cm</sup>, nous avons remarqué dans la région d'émission K une raie à 151 u. x. alors que l'on doit attendre 85 K $\alpha$ , vers 151,6 (interpolation Bi, Th).

Ces coïncidences font penser que *l'élément 85 est peut-être présent parmi les produits de désintégration du radon.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la mutarotation du xylose.* Note de M<sup>lle</sup> MARCELLE MURGIER et M. EUGÈNE DARMOIS, présentée par M. Aimé Cotton.

A cause de sa rareté, le xylose a été moins étudié que le glucose. En particulier les renseignements que donne la littérature sur sa mutarotation dans l'eau sont assez variables suivant les auteurs. Ayant eu à notre disposition une certaine quantité de xylose, nous l'avons purifié. Par décoloration sur le noir animal et cristallisations successives, on obtient un produit constant.

La mutarotation a été étudiée à 20° et pour la raie verte du mercure. Nous avons opéré dans l'eau pure et dans diverses solutions tampons, dont les constituants n'ont aucune action chimique sur le xylose; les borates par exemple ont été exclus. La mutarotation met en évidence la transformation  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ . Dans chacune des solutions, la mutarotation suit une loi logarithmique,  $\log(\alpha_t - \alpha_\infty)$  est une fonction linéaire du temps. Nous mesurons la vitesse de réaction par la pente K de la droite correspondante et plus exactement par la variation du log pendant les 10 premières minutes.

Les pH des mélanges tampons sont mesurés à l'électrode à la quinhydrone; ils restent constants pendant toute la mutarotation; K varie avec le pH. Le tableau suivant donne les variations pour des mélanges constitués par du phtalate acide de K, auquel on ajoute, soit de l'acide phtalique, soit de la soude. L'anion phtalique a une concentration constante (5/100 M), le xylose a la concentration de 10<sup>5</sup> par litre.

pH.....	2,9	3,9	4,6	6	7,1
K.....	0,33	0,29	0,31	0,46	0,66

La courbe de K en fonction du pH a une forme qui rappelle celle du glucose. En faisant varier la concentration de l'anion phtalique de 0,1 à 0,01 M, on obtient des courbes de même allure, mais dont la courbure diminue au fur et à mesure que la concentration de l'anion décroît. En même temps, la valeur du minimum de K tend vers la valeur dans l'eau

pure : 0,22. On retrouve ainsi pour le xylose des faits analogues à ceux étudiés par Brönsted et ses élèves : les ions négatifs des acides faibles catalysent la mutarotation.

Nous avons opéré avec d'autres mélanges. Les chiffres qui suivent se rapportent aux mélanges acide acétique-acétate de Na; les concentrations d'acide et d'acétate sont rigoureusement égales; la concentration totale en ion  $C^2H^3O^{2-}$  varie; on vérifie que le pH reste constant et égal à 4,6.

$[C^2H^3O^{2-}]$ .....	0,02	0,05	0,1	0,2
K.....	0,24	0,27	0,32	0,41

K varie donc fortement avec la concentration; la variation est linéaire. Des résultats analogues ont été obtenus avec les mélanges phtaliques et phosphoriques. L'action des divers anions est spécifique, comme pour le glucose, mais le xylose donne des variations plus grandes. L'action catalytique de  $PO^4H^{2-}$  est plus énergique que celle de l'anion phtalique, lui-même plus actif que l'anion acétique.

Nous avons également opéré avec des acides forts,  $ClH$ ,  $ClO^4H$ ,  $C^6H^5SO^3H$ . A pH sensiblement égal, l'action catalytique de l'acide benzènesulfonique est plus faible que celle de l'acide perchlorique, mais plus grande que celle de  $ClH$  comme le montre le tableau.

	$ClO^4H$ .	$C^6H^5SO^3H$ .	$ClH$ .
pH croît de.....	1,08 à 2	1,14 à 1,4	1,2 à 1,8
K décroît de....	0,74 à 0,28	0,67 à 0,51	0,47 à 0,29

CHIMIE PHYSIQUE. — *Suite de l'étude spectrophotométrique de l'hydrolyse des sels ferriques.* Note <sup>(1)</sup> de MM. JOSEPH CATHALA et JEAN CLUZEL, présentée par M. Paul Lebeau.

Nous avons exposé <sup>(2)</sup> les résultats obtenus par la méthode spectrophotométrique dans l'étude du vieillissement des solutions de sels ferriques, de concentrations en  $Fe^{+++}$  et  $H^+$  variées. Nous voudrions essayer de dégager quelques conclusions de la comparaison de nos résultats expérimentaux.

Il y a lieu de remarquer tout d'abord que, pour un pH déterminé,

<sup>(1)</sup> Séance du 19 juin 1939.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 781; 238, 1939, p. 186.



l'allure du vieillissement est commandée par la concentration en ions  $\text{Fe}^{+++}$  de la solution, si bien que, par une simple translation des courbes citées dans la Note précédente, il est possible de rassembler les diverses allures de vieillissement observées (fig. 1). La translation imprimée à chacune de

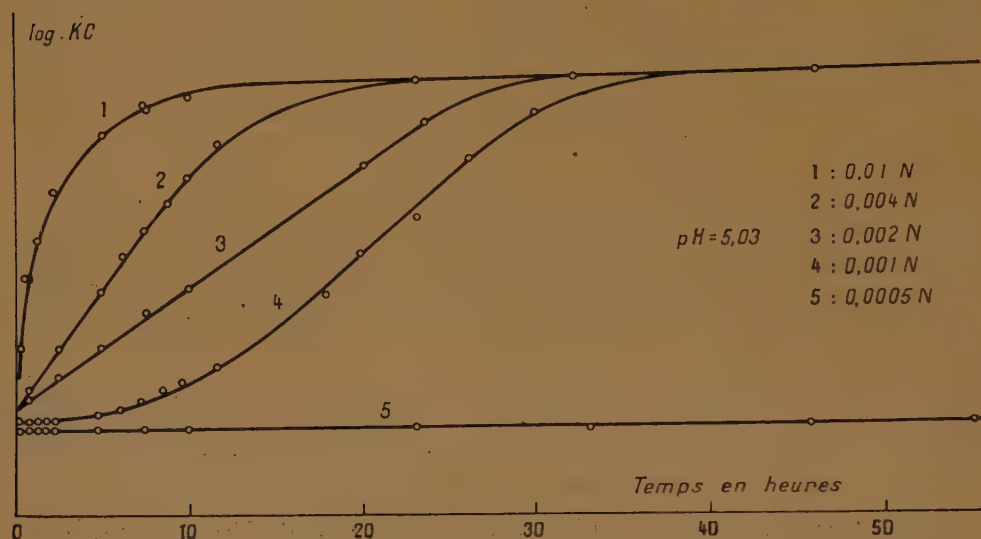


Fig. 1.

nos courbes expérimentales est de  $\log 2$  pour les n<sup>os</sup> 2, 3, 4, 5 et  $\log 2,5$  pour la courbe 1. Ce décalage correspond rigoureusement au rapport de concentrations totales en ions  $\text{Fe}^{+++}$ . (Cela permet d'affirmer de plus que nos solutions absorbantes obéissent rigoureusement à la loi de Beer.)

Pour tous les milieux plus acides qu'un certain pH (que nous appelons *seuil de vieillissement*), l'absorption garde sa valeur initiale et est indépendante du temps. Le pH correspondant au seuil de vieillissement est d'autant plus élevé que la concentration en  $\text{Fe}^{+++}$  est plus faible. Nos déterminations ne prétendent pas en fixer rigoureusement la valeur : dans le domaine des concentrations étudiées (solutions 0,01 N à 0,0005 N) le seuil reste compris entre pH = 4,70 et pH = 5,03.

Pour les milieux dont le pH dépasse le seuil de vieillissement, l'absorption de la solution varie avec le temps pour atteindre plus ou moins rapidement, suivant le pH, une valeur constante indépendante du pH. Cette valeur constante est atteinte avant l'apparition de tout trouble discernable à l'œil.

Le vieillissement semble présenter une période d'induction pour les pH voisins du seuil, tandis qu'aux pH plus élevés l'allure est nettement exponentielle. On passe progressivement d'une allure à l'autre par un domaine où le vieillissement varie linéairement avec le temps.

Il est certainement prématuré de chercher l'expression quantitative de l'absorption en fonction du temps. Mais il est remarquable que, pour les pH où l'absorption ne dépend pas du temps, nos courbes établissent une relation linéaire rigoureuse entre la concentration de l'absorbant (de nature chimique encore inconnue) et la concentration totale en fer de la solution. La droite 1 (fig. 2) représente les diverses valeurs de l'absorption pour les

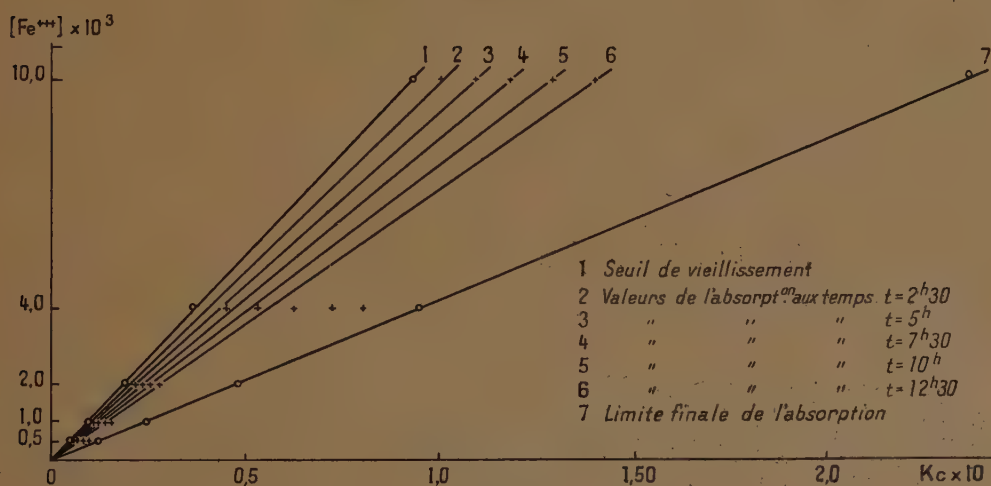


Fig. 2.

solutions placées au seuil du vieillissement. La droite 7 à pente différente représente l'absorption pour les mêmes solutions lorsqu'elle est devenue constante après vieillissement.

Pour certaines valeurs de pH, correspondant aux allures de vieillissement proportionnel au temps, et dépendant par suite de la concentration de la solution, on passe de la droite 1 à la droite 7 par des courbes isochrones, qui sont également des droites. Seule la solution 0,004 N semble présenter des écarts, qui tiennent certainement aux valeurs du pH arbitrairement choisis des courbes 6 (pH 5,03) et 7 (pH 4,90).



CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur l'oxydation sulfochromique ménagée des composés organiques à fonctions oxygénées.* Note de MM. MICHEL POLONOVSKI et ALEXANDRE LINDENBERG, présentée par M. Maurice Javillier.

L'un de nous a montré en 1924 que l'oxydation des acides propionique, butyrique et valérianique, à 100°, par un mélange sulfochromique à 50 % d'acide sulfurique conduit rapidement à l'acide acétique, seul monoacide aliphatique inattaqué dans ces conditions. Mais, en opérant cette oxydation avec un mélange sulfochromique beaucoup moins concentré en acide sulfurique, et à température assez basse, en utilisant par exemple une solution au cinquantième normale de bichromate de potassium dans l'acide sulfurique à 20 %, on n'observe aucune attaque de ces différents acides. Ce mélange est cependant suffisant pour obtenir la transformation intégrale des alcools ou des aldéhydes en acides. On aurait pu croire, dans ces conditions, qu'il suffisait d'utiliser ces concentrations en  $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$  et en  $\text{SO}^4\text{H}^2$  pour amener quantitativement soit les alcools propylique, butylique et amylique, soit les aldéhydes correspondants au stade final d'acides propionique, butyrique et valérianique par consommation de deux atomes ou d'un atome d'oxygène respectivement.

Mais, en titrant avec soin l'excédent de bichromate non réduit, une fois l'oxydation de la fonction oxygénée terminée, selon la technique habituelle (M. Nicloux), nous avons toujours trouvé, quel que soit l'alcool ou l'aldéhyde aliphatique soumis à l'oxydation, une consommation en oxygène supérieure à celle qu'exige la seule transformation d'une fonction alcool primaire ou aldéhyde en un carboxyle.

Substance oxydée (solutions au millième).	Nombre d'atomes d'oxygène utilisé par		Rapport R.
	la molécule entière.	la chaîne hydro- carbonée seule.	
$\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{OH} \dots\dots\dots$	2,6	0,6	0,20
$\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CHO} \dots\dots\dots$	1,5	0,5	0,166
$\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{OH} \dots\dots\dots$	2,85	0,85	0,143
$(\text{CH}^3)^2\text{CH}.\text{CH}^2.\text{OH} \dots\dots\dots$	2,8	0,8	0,40
$(\text{CH}^3)^2\text{CH}.\text{CHO} \dots\dots\dots$	1,8	0,8	0,40
$(\text{CH}^3)^2\text{CH}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{OH} \dots\dots\dots$	2,8	0,8	0,166

Nous sommes donc obligés d'admettre ici une attaque concomitante de

la chaîne hydrocarbonée, dans des conditions où elle n'a pas lieu lorsqu'on part des acides eux-mêmes. Ainsi, lorsqu'on arrive par oxydation de l'alcool (ou de l'aldéhyde) au carboxyle avant qu'une attaque d'un chaînon carboné intermédiaire se soit produite, la molécule ne s'oxyde plus au delà. Si au contraire l'oxydation a porté primitivement ou simultanément sur un de ces chaînons, elle se poursuivra jusqu'au stade d'acide acétique <sup>(1)</sup>. Nous avons appelé R le rapport entre le nombre de molécules qui subissent cette oxydation multiple et le nombre de molécules uniquement transformées en acide correspondant. Soit, par exemple, le cas du propanol-1. Tout se passe, d'après les chiffres du tableau ci-dessus, comme si 4 molécules d'alcool étaient oxydées en propanoïque suivant l'équation



et une autre amenée jusqu'au stade d'acide acétique :



soit une consommation totale de treize atomes d'oxygène pour cinq molécules de propanol ou 2,6 par molécule et un rapport R égal à 1/5<sup>e</sup> ou 0,20.

La constance de ce rapport pour chaque alcool dans les conditions expérimentales déterminées permet d'établir toute une série de dosages chromométriques précis de ces composés. Dans le cas des alcools isobutylique et isoamylique, l'oxydation de la chaîne hydrocarbonée engendre de l'acétone que nous avons dosée également, contrôlant ainsi très exactement l'interprétation que nous donnons ici de la consommation anormale en bichromate au cours du dosage de ces composés oxygénés.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un phosphidure de calcium ammoniacal*  $(\text{PH}^2)^2\text{Ca}\cdot 6\text{NH}_3$ . Note de M. <sup>a</sup>CLAUDE LEGOUX, présentée par M. Paul Lebeau.

Joannis <sup>(1)</sup> a préparé des phosphidures de sodium  $\text{PH}^2\text{Na}$  et de potassium  $\text{PH}^2\text{K}$ , par action de l'hydrogène phosphoré gazeux sur des solutions de sodium et de potassium dans l'ammoniac liquide. Le même procédé nous a conduit à isoler un phosphidure de lithium ammoniacal

<sup>(1)</sup> Dans certains cas, une fraction très petite se retrouve sous forme d'acétone.

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 119, 1894, p. 558; *Ann. Chim. Phys.*, 8<sup>e</sup> série, 7, 1906, p. 105.



$\text{PH}^2\text{Li} \cdot 4\text{NH}^3$  <sup>(2)</sup>. Nous avons pu appliquer une réaction analogue dans le cas du calcium. Le métal utilisé titre 98,9 % de calcium. Nous y avons décelé des traces de chlorures d'aluminium et de silicium.

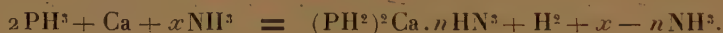
On fait barboter un volume connu d'hydrogène phosphoré dans une solution de calcium dans un grand excès d'ammoniac liquide maintenu à  $-70^\circ$ . On observe la formation d'un précipité blanc et l'apparition d'hydrogène dans les gaz dégagés.

Lorsque la réaction est terminée, il reste un précipité blanc micro-cristallin surmonté d'ammoniac liquide légèrement jaune. On laisse alors la température remonter lentement jusqu'à  $0^\circ$ . Tous les gaz dégagés sont analysés. On termine en tirant les gaz à la trompe, jusqu'à établissement d'une tension fixe de dissociation en ammoniac correspondant à un début de décomposition du produit formé.

Dans ces conditions, on constate qu'un atome de calcium retient  $2^{\text{mol}}$  d'hydrogène phosphoré, et qu'il s'est dégagé  $1^{\text{mol}}$  d'hydrogène :

	Théorie.	Expériences.				
		1.	2.	3.	4.	5.
Molécules $\text{H}^2$ dégagées...	1	1,03	1,00	1,03	1,01	1,04
» $\text{PH}^3$ fixées....	2	1,92	2,03	2,05	1,98	2,00

Ces résultats peuvent être interprétés par l'équation



Ce phosphidure, contrairement aux composés correspondants du potassium, du sodium et du lithium, est extrêmement peu soluble dans l'ammoniac liquide. Il est spontanément inflammable à l'air. Attaqué dans le vide avec précaution par de l'eau privée d'air ou par de l'acide chlorhydrique dilué, il dégage intégralement  $2^{\text{mol}}$  d'hydrogène phosphoré  $\text{PH}^3$ , non spontanément inflammable :



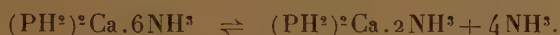
Il possède une tension de dissociation en ammoniac correspondant à 46<sup>mm</sup> de mercure à  $0^\circ$ . Si l'on tire les gaz à la trompe, on recueille, sous cette tension fixe, un volume de gaz ammoniac pur correspondant à  $4^{\text{mol}}$ . Il reste à ce moment dans l'appareil une poudre amorphe blanche, ayant une tension inappréciable. Cette poudre, spontanément inflammable,

(2) LEGOUX, *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 634.

attaquée dans le vide avec précaution par un excès d'acide chlorhydrique dilué, libère 2<sup>mol</sup> d'hydrogène phosphoré, avec formation de chlorure de calcium et de chlorure d'ammonium. On dose celui-ci par déplacement de l'ammoniac dans un appareil Delattre. Nous avons ainsi trouvé que la quantité d'ammoniac fixée dans le composé correspondrait à 2<sup>mol</sup> par atome de calcium :

	Théorie.	Expérience		
		1.	2.	3.
Molécules NH <sup>3</sup> dégagées sous tension fixée.....	4	3,95	3,92	3,98
»    »    dosées après attaque par ClH...	2	1,93	1,92	1,99

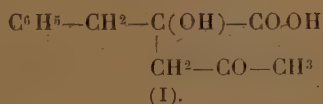
Le nombre total de molécules d'ammoniac fixées est donc de 6 pour le premier composé, et de 2 pour le second. Ces 2 corps sont liés par l'équilibre



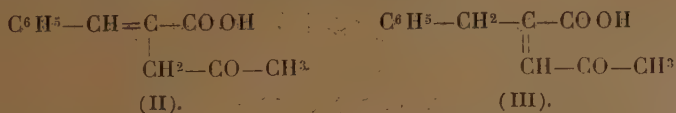
Le deuxième, qui n'a pas de tension appréciable à la température ordinaire, se décompose à partir de 45° avec dégagement simultané d'ammoniac et d'hydrogène phosphoré.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide acétone-phénylpyruvique et son produit de déshydratation.* Note de M. **PAUL CORDIER**, présentée par M. Auguste Béhal.

Nous avons montré <sup>(1)</sup> que l'acide phénylpyruvique est susceptible de se condenser en milieu alcalin avec l'acétone pour donner un composé de cétolisation de structure (I) (F. 105°)



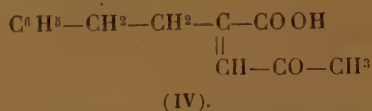
Ce corps est facilement déshydraté en milieu acétique par l'acide chlorhydrique pour donner un acide cétonique éthylénique (F. 94°) dont la structure peut répondre au schéma (II) ou (III),



(1) P. CORDIER, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 918.



I. Dans le but de préciser la place de la double liaison, nous avons essayé d'appliquer à ce composé une méthode <sup>(2)</sup> qui nous avait donné de bons résultats dans le cas de l'acide (IV) obtenu par déshydratation de l'acide acétone-benzylpyruvique <sup>(3)</sup>



Ce procédé repose sur l'oxydation de l'acide (IV) par l'hypochlorite de sodium avec formation des acides phéno-éthylmaléique et phéno-éthylfumarique.

Appliquée au cas particulier de l'acide (II) ou (III) cette méthode nous a donné, avec toutefois de plus faibles rendements, les acides benzylmaléique (phénylcitraconique) bien connu (F. 108°), dont l'anhydride fond à 66°, et benzylfumarique (phénylmésaconique) bien connu également (F. 212°).

L'emploi de l'hypobromite de sodium nous a conduit au même résultat avec de meilleurs rendements.

L'obtention des deux dérivés maléique et fumarique nous apporte un argument sérieux en faveur de la structure de l'acide cétonique éthylénique représentée par le schéma (III) où la double liaison se trouve placée au niveau du carbone immédiatement voisin du carbonyle.

II. Comme dans le cas de l'acide (IV) <sup>(4)</sup>, la formation de l'isomère fumarique est conditionnée par certaines modalités de la préparation, et nous avons reconnu que le bisulfite de sodium, employé pour détruire l'excès d'hypochlorite ou d'hypobromite alcalin, permet l'obtention des deux isomères avec une proportion plus grande de dérivé trans que dans le cas du composé (IV), alors que l'emploi d'anhydride arsénieux comme réactif réducteur ne permet d'accéder qu'à l'isomère maléique.

*Conclusion.* — L'oxydation de l'acide cétonique éthylénique (II) ou (III) par l'hypochlorite ou l'hypobromite de sodium donne naissance selon les

<sup>(2)</sup> P. CORDIER, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 870; *Thèse Doct. ès. sciences phys.*, Paris, 1931, p. 29.

<sup>(3)</sup> J. BOUGAULT, *Comptes rendus*, 155, 1912, p. 477; *Journ. Phys. Chim.*, 7<sup>e</sup> série, 6, 1912, p. 343.

<sup>(4)</sup> P. CORDIER, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 870; *Thèse Doct. ès. sciences phys.*, Paris, 1931, p. 32.

conditions, soit à l'acide benzylmaléique, soit à ce dernier accompagné de l'isomère fumarique. Comme dans le cas de l'acide (IV), la présence de bisulfite de sodium est nécessaire pour réaliser la formation de l'acide benzylfumarique; ce réactif est donc, comme pour l'acide phéno-éthylmaléique, un agent de transformation du dérivé cis en isomère trans.

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Diffraction des rayons X par une poudre cristalline étendue sur une surface plane immobile.* Note <sup>(1)</sup> de M. FRANÇOIS DUPRÉ LA TOUR, présentée par M. Maurice de Broglie.

Lorsque l'on enregistre des diagrammes de poudres en vue de certaines recherches particulières (polymorphisme, dilatations etc.), il suffit parfois d'obtenir quelques anneaux; la méthode suivante peut alors rendre service.

On étale la poudre en couche mince sur une lamelle plane rectangulaire. La plus grande dimension est horizontale et parallèle aux deux fentes de faible ouverture qui délimitent les rayons; la dimension perpendiculaire est petite. La surface est inclinée d'un angle  $\alpha$  sur le plan horizontal, dans le sens voulu pour être irradiée par le faisceau. On recueille les raies de diffraction sur une plaque photographique perpendiculaire au faisceau incident.

Pour la commodité du raisonnement, nous envisagerons d'abord une coupe du dispositif par un plan vertical parallèle à la direction moyenne des rayons directs. On peut considérer avec une approximation suffisante que la source de ces rayons est un point situé à égale distance des deux fentes. Nous y placerons l'origine des coordonnées, et l'axe horizontal passant par ce point sera l'origine des angles. Les cristaux sont alignés sur un élément de droite D incliné d'un angle  $\alpha$  sur l'axe horizontal; le milieu de D est sur l'axe, à la distance  $\rho_0$  de l'origine.

Soient  $\rho$  et  $\omega$  les coordonnées d'un cristal. Le rayon diffracté fait avec le rayon incident un angle  $\theta$  correspondant à la raie considérée. Deux rayons incidents voisins  $\omega$  et  $\omega + d\omega$  se coupent, après diffraction, en un point dont les coordonnées sont  $\rho'$  et  $\omega'$ . Soit  $r$  la longueur du rayon diffracté,

---

(<sup>1</sup>) Séance du 26 juin 1939.



depuis le point  $(\rho, \omega)$  jusqu'au point d'intersection. On a les équations

$$\begin{aligned} \rho' \cos \omega' &= \rho \cos \omega + r \cos(\omega + \theta), & \rho' \sin \omega' &= \rho \sin \omega + r \sin(\omega + \theta), \\ \rho \sin(\alpha - \omega) &= \rho_0 \sin \alpha, & (r + \rho \cos \theta) d\omega - \sin \theta d\rho &= 0. \end{aligned}$$

En première approximation, on trouve que les rayons déviés d'un même angle  $\theta$  se coupent sur la circonférence C passant par l'origine et tangente à la droite D en son milieu,  $\rho \sin \alpha - \rho_0 \sin(\alpha + \omega) = 0$  <sup>(2)</sup>.

Un calcul plus rigoureux montre que les rayons déviés d'un même angle  $\theta$  ne se coupent pas en un même point, mais sont tangents à un élément de caustique représenté par l'équation

$$\rho' = \rho_0 \frac{\sin \alpha \sin \theta}{\sin^2(\alpha + \theta - \omega')}.$$

C'est un arc de parabole, dont le foyer est à l'origine.

Revenons à la première approximation, et soit M le point de rencontre des rayons déviés d'un même angle  $\theta$ . La plaque photographique verticale passant par M est à une distance  $d = \rho_0 \cos \theta \sin(\theta - \alpha) / \sin \alpha$  du milieu de la droite D. Si nous faisons varier cette distance, la pseudo-focalisation n'est plus réalisée. Le diamètre de la tache est donné par  $\varepsilon = \beta m / \cos^2 \theta$ ,  $\beta$  désignant l'angle des deux rayons incidents qui passent par les extrémités de la droite D,  $m$  le déplacement de la plaque par rapport à la position optima. Avec  $\theta = 20^\circ$ ,  $\beta = 0,003$ , en acceptant  $0^{\text{mm}},5$  comme largeur de raie, on dispose d'une marge  $m$  égale à  $11^{\text{cm}}$  de part et d'autre de la position optima. On obtiendra donc des raies fines, même pour des distances très variables de la plaque à la lamelle.

Ce résultat vaut encore si l'on refait le calcul de façon plus rigoureuse : l'arc de caustique a, dans les conditions citées, une longueur voisine de  $1^{\text{mm}}$ , ce qui n'introduit pas de modification appréciable dans la largeur des raies.

Nous avons raisonné sur une figure plane. Dans l'espace, chaque cristal diffracte le rayon incident suivant un cône circulaire dont il occupe le sommet. Bien que le calcul de l'intensité en un point de la plaque ne paraisse pas possible dans toute sa généralité, des considérations immédiates montrent que la densité de l'énergie diffractée est maximum suivant un élément de cylindre à directrice parabolique dont les génératrices sont

---

(2) On assimile alors la droite D à un arc de la circonférence C : et l'on se retrouve dans les conditions géométriques de la méthode de Bohlin.

parallèles à la grande dimension de la lamelle : sur la plaque, on obtiendra des raies rectilignes parallèles à la trace du faisceau incident.

Pour appliquer la méthode à une recherche donnée on détermine l'angle  $\theta$  moyen correspondant aux raies intéressantes ; les meilleures conditions sont  $\alpha = \theta/2$ ,  $d = \rho_0 \cos \theta$ . Mais on peut, puisque la marge admissible est assez grande, fixer par construction l'angle  $\alpha$ . Dans le dispositif adopté,  $\alpha$  a une valeur de  $10^\circ$ . La lamelle mesure  $2 \times 15^{\text{mm}}$  ; elle est en verre assez fortement dépoli. En écrasant la poudre cristalline sur la surface on obtient une adhérence suffisante, sans intermédiaire ; 1 ou 2<sup>mg</sup> de substance suffisent.

Les principaux avantages de la méthode sont :

1° La précision des mesures : les raies sont fines, les conditions géométriques de l'expérience faciles à définir grâce à l'emploi de plaques rigides <sup>(3)</sup>.

2° La diminution du temps de pose : avec une poudre d'acide gras, une plaque photographique ordinaire et un tube à anticathode de cuivre, 10 minutes suffisent pour obtenir un diagramme.

Un inconvénient évident est de limiter le diagramme aux premiers anneaux ; un second désavantage, c'est que des phénomènes d'orientation interviennent parfois quand on étale la poudre sur la surface de verre : les cristaux ne sont plus disposés tout à fait au hasard, et l'intensité relative des raies peut s'en trouver modifiée.

GÉOLOGIE. — *Sur l'évolution du phosphate de chaux dans le Toarcien de l'Échelle (Ardennes)*. Note de M. ANTOINE BONTÉ, présentée par M. Lucien Cayeux.

J'ai décrit <sup>(1)</sup> des phénomènes de remaniement dans le cordon phosphaté de l'Échelle.

---

<sup>(3)</sup> On prend comme origine sur les plaques, pour les mesures de distances de raies, la limite supérieure de l'ombre de la lamelle sur la trace du faisceau direct, en y ajoutant la longueur  $l \sin \alpha \cdot (\rho_0 + d)/\rho_0$ ,  $l$  étant la largeur de la lamelle,  $d$  la distance de la lamelle à la plaque. Une inscription nette et toujours identique du faisceau direct est un élément de précision.

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1494.



Les éléments de ce niveau sont à rechercher dans les marnes sous-jacentes; la couche phosphatée représente dès lors le produit de la concentration mécanique des fossiles de la marne; elle a la valeur d'un conglomérat.

Mais ce n'est là qu'un mode particulier du gisement des nodules phosphatés, car les possibilités d'évolution sont nombreuses.

La coupe détaillée du Toarcien, à l'Échelle, peut se résumer ainsi, de bas en haut :

1. marnes gréseuses bleues, à fossiles phosphatés noirs (plusieurs mètres);

2. passage progressif, par alternances, à un sable argileux gris jaunâtre (sable de moulage) renfermant des nodules et des fragments d'ammonites blanchâtres (5 à 6<sup>m</sup>);

3. couche verte, légèrement rubéfiée (0<sup>m</sup>,10) à la partie supérieure du sable; elle renferme des nodules blancs avec pellicule externe rougeâtre; les nodules sont enrobés dans une argile criblée de cristaux négatifs (<sup>2</sup>), de teinte vert bouteille dont l'intensité décroît à partir des cavités;

4. cordon phosphaté (0<sup>m</sup>,05 à 0<sup>m</sup>,10) : plaquettes à *Dactylioceras commune* Sow., fragments de toutes tailles, disposés sans ordre et reposant sur une surface irrégulière, avec accumulation dans les points bas;

5. argile bariolée verte, jaune et rougeâtre, très sableuse (0<sup>m</sup>,40); des nodules blancs se retrouvent dans les lits verdâtres qui renferment parfois des cristaux négatifs de petite taille;

6. argile grise et gris violacé à délits sableux (0<sup>m</sup>,40) (au-dessus : Bajocien, conglomérat à galets de nodules phosphatés).

Des nodules existent donc à plusieurs niveaux et l'analyse quantitative (<sup>3</sup>) d'échantillons prélevés dans la coupe précédente montre les variations de la teneur en phosphate.

La colonne I donne le résultat en P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> % par la méthode du phosphomolybdate; la colonne II, par la méthode du phosphate ammoniacomagnésien.

---

(<sup>2</sup>) Les cristaux, de petite taille, conservés dans une argile sableuse ou cohérente, n'ont malheureusement pas pu être déterminés.

(<sup>3</sup>) Les analyses ont été exécutées par M<sup>lle</sup> Mistroff, sous la direction de M. Jacquemain.

	I.	II.
Fragments d'ammonites phosphatées		
de la marne (couche 1) .....	22,5	21,95
du niveau phosphaté (couche 4) essai 1.....	22,9	22,97
du niveau phosphaté (couche 4) essai 2.....	22,56	22,96
Nodules phosphatés		
du niveau phosphaté (couche 4) .....	16,56	16,65
du même niveau phosphaté (à la Neuville-aux-Tourneurs) .....	20,77	20,06
Fragment d'ammonite blanchâtre (couche 2).....	14,44	14,50
Nodule blanc, partie intérieure blanche (couche 3).....	12,10	12,50
Nodule blanc, partie externe vert bouteille (couche 3).....	6,99	7,01
Argile sableuse verdâtre avec cristaux négatifs (couche 5).....	1,88	1,83
Argile sableuse verdâtre sans cristaux négatifs (couche 5).....	1,05	0,86

De ces analyses on peut déduire les enseignements suivants :

1° La teneur en phosphate des ammonites est plus élevée que celle des nodules, puisque ces fossiles sont à l'origine des concrétions.

2° Les nodules blancs sont des rognons de phosphate de chaux altérés. Cependant, aussi poussée que paraisse, à l'œil, la déphosphatisation, la remise en solution de l'acide phosphorique n'est pas complète.

3° Le phosphate de chaux éliminé des nodules est resté dans les passées argileuses de la roche encaissante.

4° Le phosphate émigré se retrouve avec une teneur appréciable à proximité des nodules déphosphatisés ; au contraire, la quantité de phosphate est insignifiante quand on s'éloigne par trop des éléments qui l'ont fourni.

INTERPRÉTATION. — La remise en solution de l'acide phosphorique est admise depuis longtemps, et M. Cayeux <sup>(4)</sup> a signalé le fait pour les craies phosphatées.

A l'Échelle, le même phénomène doit être invoqué pour expliquer l'altération des nodules phosphatés. En outre la disposition du phosphate émigré, en auréoles autour des cristaux négatifs, implique une remise en mouvement d'un autre ordre. M. Lacroix <sup>(5)</sup>, à propos de la brushite et de la quercyite, a souligné le caractère transitoire de la brushite, phosphate bicalcique, soluble et susceptible de cristalliser dans les argiles. Peut-être se trouve-t-on ici en présence d'un phénomène analogue : le phosphate remis en solution aurait cristallisé dans le niveau argileux ; bien plus, les

(4) *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1229.

(5) *Minéralogie de la France*, 4, p. 496 et 584.



auréoles vert bouteille pourraient être dues à la diffusion du phosphate à partir des cristaux précédemment formés.

Concrétionnement, remaniement, dissolution, cristallisation et diffusion, telles seraient les étapes successives qui auraient marqué l'évolution des phosphates toarciens de l'Échelle.

STRATIGRAPHIE. — *Les premières industries paléolithiques et les alluvions à Elephas meridionalis du faubourg du Bois près d'Abbeville.* Note de MM. HENRI BREUIL, LÉON AUFRÈRE et M<sup>me</sup> ALICE BOWLER-KELLEY, présentée par M. Lucien Cayeux.

Du chemin des Postes à la route de Doullens s'échelonnent les gisements classiques où paraît se trouver l'industrie la plus ancienne qui ait été recueillie dans nos contrées. De plus, dans une partie des exploitations, on a signalé une faune où *Elephas meridionalis* se trouve associé à *Elephas throgontherii*, *Elephas antiquus*, *Machairodus latidens*, *Rhinoceros etruscus* et *Merckii*. Autour de nos fouilles de l'été 1938, les sables fossilifères et les couches sous-jacentes des carrières Léon et Carpentier ne nous ont pas donné de pièces suffisamment caractérisées ou recueillies dans des conditions d'observation satisfaisantes, mais les rapports stratigraphiques établis sur l'ensemble de nos observations nous permettent de répondre à la question de la manière suivante :

I. Les couches anciennes de la carrière Carpentier présentent, sous les sables ossifères, un coombe-rock crayeux associé à des cailloux et à des rognons de silex où dominent les colorations claires, grises et parfois un peu verdâtres. Toutefois, du côté ouest de la coupe, les graviers inférieurs se rubéfient de bas en haut et la presle (coombe-rock) se décalcifie dans le même sens, visiblement sous l'influence d'une circulation souterraine établie à la surface de la craie.

Dans la carrière Léon, on retrouve le coombe-rock crayeux, mais très réduit et discontinu. Il s'éloigne très peu de la surface de la craie.

Les graviers qui lui sont associés et qui le surmontent sont complètement rubéfiés. Ils supportent eux-mêmes des sables ossifères, calcareux, marneux ou argileux qui correspondent à ceux de la carrière Carpentier, bien qu'ils soient à peu près dépourvus de dragées organogènes. Cette superposition permet d'assimiler le coombe-rock et les graviers roux de la carrière Léon

*au coombe-rock et aux graviers gris ou incomplètement rubéfiés de la carrière Carpentier.*

Dans la *pâtur*e qui est située au Sud de la route d'Amiens, il n'existe pas de sables ossifères ni de coombe-rock crayeux. Par contre, *les graviers sont complètement rubéfiés, comme dans la carrière Léon, et beaucoup plus épais.* D'autre part, on y voit des rognons de silex intacts qui sont assez nombreux pour représenter un coombe-rock résiduel ou décalcifié.

Ainsi, du Nord au Sud, nous voyons s'amincir et disparaître les sables ossifères en même temps que les graviers augmentent de puissance pour constituer finalement la totalité de la formation. La rubéfaction des graviers se développe dans le même sens et se présente comme un phénomène secondaire, de sorte que *les graviers roux de la pâtur*e doivent être considérés comme l'équivalent des graviers roux de la carrière Léon et des graviers clairs ou incomplètement rubéfiés de la carrière Carpentier.

II. Les quelques silex bulbés que nous avons trouvés dans les graviers de la carrière Carpentier ne sauraient être pris en considération dans une question de cette importance, et dans la carrière Léon un coup de poing grossier mais incontestablement taillé a été recueilli dans des circonstances qui ne nous ont pas permis d'observer sa position stratigraphique précise. Mais nous avons obtenu de meilleurs résultats dans les graviers de la *pâtur*e. Les trouvailles les mieux caractérisées sont les suivantes :

a. Un coup de poing grossier de technique *abbeyillienne*, convexe sur une face et sur un côté. Il présente un glaçage blanchâtre, un derme carié et des craquelures profondes. Ces caractères indiquent une exposition subaérienne prolongée. Il a été ensuite soumis à des actions clastiques qui ont usé les arêtes et épidermé les facettes. Finalement, la pièce a été rubéfiée, en même temps que les graviers, par un enduit ferrugineux, adhérant aux parties lustrées et pénétrant dans les parties épidermées.

b. Un coup de poing grossier, de technique *abbeyillienne*, dont le lustrage varie avec la texture du silex. Il est couvert d'un enduit ferrugineux, léger et transparent. Il présente quelques stries et ses arêtes sont très faiblement émoussées.

c. Un nucleus de technique *clactonienne*. La surface glacée a été recouverte par un enduit opaque, ocreux et parfois noirâtre. Les arêtes ont été émoussées avant d'être colorées et la surface présente quelques stries.

La plupart des modifications superficielles enregistrées par les deux dernières pièces sont postérieures à leur incorporation au dépôt où elles ont été recueillies, mais elles sont au moins aussi anciennes que lui. La



première l'est davantage sans qu'il soit possible de lui attribuer un âge nettement différent. D'autre part, nos observations nous ayant conduits à relier les graviers roux de la pâture aux graviers, roux ou clairs, sous-jacents aux sables ossifères, des carrières Léon-Carpentier, *il en résulterait que les couches à industrie auraient les sables ossifères comme limite ad quem et que les silex taillés seraient antérieurs aux pièces ostéologiques que les sables ont livrées.*

Les considérations qui précèdent ne nous permettent donc pas d'étendre les conclusions négatives du Mémoire de V. Commont au delà du point qu'il avait personnellement étudié. Par contre, elles s'accordent avec les conclusions qui ont été formulées par d'Ault du Mesnil, mais qui reposaient sur des observations en partie inédites jusqu'à ce jour.

Océanographie. — *Sur la détermination spectrographique de quelques éléments existant en traces dans certaines algues calcaires (Lithothamnium calcareum).* Note de M<sup>lle</sup> RAYMONDE LAGRANGE et M. ARAKEL TCHAKIRIAN, présentée par M. Marcel Delépine.

La propriété que possèdent certains organismes marins de fixer dans leurs tissus et leurs carapaces des éléments déterminés de ce milieu a fait depuis quelques années l'objet de nombreux travaux.

Le Laboratoire de Chimie analytique de l'Institut d'Hydrologie poursuivant une étude de la composition générale de l'eau de mer, et plus particulièrement une recherche des éléments y existant en très faible quantité <sup>(1)</sup>, il nous a paru intéressant d'effectuer, parallèlement, une recherche spectrographique des traces métalliques dans certaines espèces végétales ou animales.

Nous nous sommes ici adressés aux algues calcaires (Maërl, *Lithothamnium calcareum*), dont la minéralisation principale a fait l'objet de quelques déterminations <sup>(2)</sup>. L'étude des éléments existant en faible quantité dans les algues marines a donné lieu à un certain nombre de travaux.

<sup>(1)</sup> MM. J. BARDET, A. TCHAKIRIAN et M<sup>lle</sup> R. LAGRANGE, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 443, et 206, 1938, p. 450.

<sup>(2)</sup> M<sup>mo</sup> P. LEMOINE, *Annales de l'Institut Océanographique*, 2, 1911, p. 41; DAMOUR, *Comptes rendus*, 32, 1851, p. 253; W. A. SETCHELL, *Department of Marine Biology of the Carnegie Institution of Washington*, 20, 1924, p. 253.

Une étude spectrographique de cendres des plantes marines a permis à Cornu <sup>(3)</sup> de déceler Ag, As, Au, Bi, Co, Cu, Ga, Ge, Gl, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Sb, Ti, W, Va, Zn; M. Freundler a signalé la présence de l'étain dans les Laminaires <sup>(4)</sup>, et Ter Meulen <sup>(5)</sup>, celle du molybdène dans les algues. Il n'existe pas à notre connaissance de données particulières aux algues de la famille des Corollinacées, si ce n'est une détermination quantitative du manganèse par Marcellet (*Bulletin du Musée Océanographique de Monaco*, n° 265, 1913).

Les échantillons d'algues calcaires destinés à notre étude ont été prélevés au mois d'août, à Roscoff, par dragage. Après un triage immédiat permettant d'écarter les individus morts et de débarrasser les vivants de leurs parasites apparents, les algues ont été soigneusement lavées à l'eau distillée, séchées au laboratoire et rapportées à Paris, où le travail a été poursuivi. Les échantillons ont été calcinés entiers sans tenir compte des parasites microscopiques qu'il nous était impossible d'éliminer.

Étant donnée la forte teneur des cendres en éléments communs, l'examen spectrographique n'a pu être effectué qu'après séparation préalable en groupes analytiques. A cet effet, 100<sup>s</sup> de cendres ont été traités par le carbonate d'ammonium pour insolubiliser la silice. Après filtration, le précipité a été repris par l'acide chlorhydrique, et l'insoluble, séparé sur filtre, a été finalement traité par l'acide HF, pour éliminer SiO<sub>2</sub> à l'état de SiF<sub>6</sub>H<sub>2</sub>. Nous avons effectué sur les deux filtrats, recueillis au cours de la mise en solution, la séparation analytique ordinaire (H<sub>2</sub>S, Am<sup>2</sup>S), telle que nous l'avons déjà employée pour la recherche des traces métalliques dans l'eau de mer <sup>(1)</sup>. L'examen spectrographique du résidu de volatilisation de SiF<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, des précipités de sulfures et du précipité de soufre recueilli après acidulation chlorhydrique des liqueurs filtrées sulfoammoniques, nous a révélé, abstraction faite des minéralisateurs principaux, la présence des 15 éléments

Ag, As, Cu, Ge, Gl, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, Va, W, Zn.

---

<sup>(3)</sup> *Comptes rendus*, 168, 1919, p. 513.

<sup>(4)</sup> P. FREUNDLER, M<sup>lles</sup> MENAGER, LAURENT, LELIEVRE, *Bull. Soc. Chim.*, 37, 1925, p. 1466.

<sup>(5)</sup> H. TER MEULEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 51, 1932, p. 549.

ÉLECTRICITÉ ATMOSPHÉRIQUE. — *Observation d'un coup de foudre en boule.* Note de M. **RODOLPHE GARREAU.**

Un coup de foudre violent, sec, suivi d'une pluie pas très forte, s'est produit le 26 avril 1939, vers 15<sup>h</sup> 30<sup>m</sup>, sur la partie Nord de Rochefort-sur-Mer, à partir d'un éclair vertical bleu-étincelant, vu par M. Épinoux, mécanicien-électricien au château d'eau de l'Hôpital de la Marine. Cet éclair initial s'est partagé en trois et aux trois impacts A, B, C <sup>(1)</sup> est apparue une sphère lumineuse *rouge brique foncé*, sans protubérances ni odeur, allant de la grosseur d'un ballon de football (diamètre 15-20<sup>cm</sup>) à une balle d'enfant (un peu plus grosse que le poing).

En A, M. Rocheteau voit, à 4 mètres de lui et à 2<sup>m</sup>,50 du sol, un globe de 15-20<sup>cm</sup> de diamètre, en même temps, il se sent *légèrement repoussé* par un souffle d'air. En montant le toit humide d'une petite construction basse, le globe disparaît subitement; pour monter il avait suivi un hauban en fer, qu'il avait fondu et pulvérisé en produisant de la fumée. La canalisation électrique d'une maison de 8<sup>m</sup> de haut reliée à la construction basse fut brûlée, le compteur endommagé et l'observateur, employé du gaz, en train de poser un tuyau dans la cour, recevant une commotion.

En B, des témoins multiples, le chef électricien en service à la grue et les dockers. Le deuxième globe a encore 15-20<sup>cm</sup> de diamètre et se pose au sommet de la grue avec un terrible fracas. Le fluide pénètre dans la câblerie électrique, brûle le tableau du disjoncteur et les enroulements du moteur électrique de la grue, donnant une violente secousse au chef électricien, *incapable d'arracher ses mains des manettes du controller*, le secouant et le stupéfiant au point de ne pas entendre la détonation dont il vient d'être question. En même temps, le Directeur de la maison Worms, occupé à téléphoner, ressentait une violente commotion.

L'éclatement du globe de feu en touchant la grue était accompagné d'une formidable étincelle *bleue, grosse comme le bras*, qui passa 40 mètres plus loin au ras du visage d'un docker *qui en fut bousculé*. Une douzaine de pelleteurs travaillant à des distances de la grue de 10 à 50 mètres furent

---

(1) A, 45 rue Pasteur; B, grue du Parc à charbon de la Maison Worms; C, château d'eau de l'Hôpital de la Marine. AB, 500 mètres. C est le milieu de AB.



secoués, *renversés brutalement*, l'un d'eux *soulevé à 60<sup>cm</sup> en l'air*, tous projetés, les pelles arrachées de leurs mains et lancées à 3 ou 4 mètres. Ni fumées ni odeur particulière ne furent perçues.

En C, quatre témoins, Un gardien de bureau a vu une boule de feu, *grosse comme les deux poings*, s'abattre sur un paratonnerre du côté W du château d'eau et descendre par le conducteur jusqu'à terre, où elle a disparu derrière un bâtiment.

Deux ouvriers ont vu une boule de feu, *un peu plus grosse que le poing*, rouler sur le sol très vite se dirigeant vers une flaque d'eau (ou une bouche d'égout ouverte) et disparaître dans l'une ou l'autre.

M. Épinoux, mécanicien-électricien, a vu l'éclair vertical, vraisemblablement initial et peu après la boule de feu rouge brique et une fumée noire.

En 1905, dans le même quartier, *il avait vu la foudre en boule tomber à deux mètres de lui* et rouler sur le trottoir.

Ultérieurement, *il avait été l'objet d'un transport matériel de 4 à 5 mètres du haut en bas d'un escalier*, lors d'un coup de foudre sur le Musée Municipal.

BOTANIQUE. — *Reconstitution expérimentale d'une Graminée éteinte, par un croisement interspécifique*. Note de M. ANTOINE DE CUGNAC, présentée par M. Marin Molliard.

A côté de la forme typique, à épillets glabres, de *Bromus arduennensis* Dmrt., il existait jusque vers le début du siècle une variété à épillets velus de la même espèce, *B. arduennensis* var. *villosus* Crép. <sup>(1)</sup>, dont on retrouve encore des exemplaires dans les herbiers d'il y a 75 à 100 ans, et qui était signalée alors comme croissant avec l'espèce typique, mais plus rare, et dans un petit nombre de localités seulement.

C'étaient des plantes étroitement liées à la culture du Blé Epeautre (*Triticum Spelta* L.), comme l'est encore actuellement une autre espèce très particulière, *Bromus grossus* Desf. ex DC., qui se rencontre aussi sous deux formes : *B. grossus* var. *velutinus* Schrad., à épillets velus, et *B. grossus* var. *nitidus* Dmrt., à épillets glabres.

---

(1) Pour la synonymie et la description des diverses formes de *B. arduennensis* et *B. grossus*, cf. A. de Cugnac et A. Camus, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 83, 1936, p. 47.

Mais, si *B. grossus* se retrouve à peu près partout où l'on cultive l'Epeautre, *B. arduennensis* était caractérisé par un endémisme très étroit, ne se rencontrant que dans une petite bande de terrain, limitée au nord par Liège et Verviers, au sud par Givet et Rochefort (Condroz et Famenne), où les anciens botanistes le décrivaient comme assez répandu dans les moissons.

Or, depuis une cinquantaine d'années, on a signalé le déclin progressif, à l'état naturel, de cette rare espèce, que les botanistes belges considèrent désormais comme entièrement disparue de son habitat spontané, aussi bien sous sa forme glabre que sous sa forme velué.

Cependant la culture dans les Jardins botaniques, et notamment dans celui de Liège, où elle est resemée chaque année depuis plus de cent ans, a permis de conserver à l'état vivant la forme typique, glabre. Il n'en a pas été de même pour la variété velue, dont l'extinction était complète <sup>(2)</sup>.

Seule l'espèce typique, à épillets glabres, dont M. Bouillenne me fournit des semences, pouvait donc être utilisée dans les expériences d'hybridation que j'avais entreprises sur une série d'espèces de Bromes, en vue de vérifier leurs affinités naturelles : c'est l'une de ces expériences qui m'a permis de reconstituer la variété velue de *B. arduennensis*.

J'ai effectué les croisements initiaux, en 1936 et 1937, entre *B. arduennensis* typique, glabre, et *B. grossus* var. *velutinus*, réalisant les deux hybrides réciproques, qui sont absolument identiques, comme il est de règle en  $F_1$ . Les caractères de cette première génération sont exactement ceux de *B. grossus* var. *velutinus*, qui se montre ainsi entièrement dominant.

En  $F_2$  il y a disjonction régulière, et apparition de nouvelles combinaisons de caractères. Si l'on considère, en effet, que les deux espèces croisées diffèrent par deux couples de caractères : glabréité et présence de l'oreillette latérale des glumelles (caractère principal, auquel sont liés une série de caractères accessoires), caractéristique de *B. arduennensis*; villosité et absence d'oreillette, pour *B. grossus* var. *velutinus*, on devra trouver en  $F_2$  la combinaison : villosité + oreillette = *B. arduennensis* var. *villosus*. C'est en effet ce qui a lieu; et je possède dès maintenant en culture plusieurs exemplaires présentant à nouveau, à l'état vivant, tous les caractères de la

---

(2) Tous les appels que j'ai adressés, depuis 1935, aux botanistes qui posséderaient des graines de cette rarissime variété susceptibles de germer, sont restés sans écho (cf. *Bull. Soc. bôt. Fr.*, 83, 1936, p. 505).

variété éteinte *B. arduennensis* var. *villosus*, reconstituée, en seconde génération, par le croisement précité.

Deux conclusions se dégagent immédiatement de ces faits.

En premier lieu, il paraît pouvoir être considéré comme acquis que l'origine de *B. arduennensis* var. *villosus*, à l'état naturel, doit être rapportée au même croisement que celui que j'ai effectué, les deux espèces croissant et fleurissant ensemble dans les moissons d'Épeautre. Cette hybridation permet donc de fixer un point intéressant de phylogénie expérimentale, à la fois pour l'espèce considérée et d'une manière générale pour l'origine des variations de l'indument chez les Graminées. J'ai montré en effet, dans une expérience précédente, que la variété velue de *B. sterilis* pouvait être reproduite par le croisement [*(B. madritensis*  $\times$  *sterilis*)  $\times$  *sterilis*] <sup>(2)</sup>. Devra-t-on, cependant, continuer à admettre comme valable la variété velue, dont l'origine hybride se trouve ainsi démontrée? La réponse affirmative ne me paraît pas douteuse, car les anciens botanistes avaient vérifié (Strail, plus de 15 ans) la constance de *B. arduennensis* var. *villosus*, récolté dans la nature; et pour la variété reconstituée obtenue dans les présentes expériences, comme il s'agit d'hybrides mendéliens, il suffira d'isoler les homozygotes pour en former des lignées indéfiniment stables.

En second lieu, ces expériences permettent aussi d'établir la position systématique de *B. arduennensis*, qui doit être placé au voisinage immédiat de *B. grossus*. Ce résultat est intéressant à noter, car de nombreux botanistes, se basant sur les caractères très particuliers de la morphologie florale de l'espèce (oreillette, etc.), lui attribuaient une situation tout à fait à part, ou même un genre spécial (*Michelaria*, *Libertia*, *Aechmophora*): On voit combien il convient d'être prudent dans l'interprétation des rapports entre les espèces, déduits de l'observation d'un seul groupe de caractères; seule l'étude phylétique <sup>(3)</sup>, basée sur la recherche et la comparaison des affinités les plus variées, pourra permettre l'établissement rationnel de la classification naturelle.

---

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 1088.

<sup>(3)</sup> A. DE CUGNAC, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 86, 1939, p. 26.



ZOOLOGIE. — *Observations sur la régénération des appendices locomoteurs chez Atyæphyra Desmaresti (Crustacé Décapode nageur)*. Note de M<sup>me</sup> LOUISE NOUVEL, présentée par M. Charles Pérez.

J'ai résumé <sup>(1)</sup> l'état actuel des connaissances sur le mode de régénération des appendices locomoteurs chez les Crustacés Décapodes nageurs. Le tableau que j'ai donné à cet effet ne mentionne pas la famille des *Atyidæ*. J'ai pu combler cette lacune, à Toulouse où *Atyæphyra Desmaresti* (Millet, 1831) est abondante dans le Canal du Midi.

L'élevage de ces animaux est assez aisé en aquariums biens aérés.

J'ai pratiqué des ablations au plan d'autotomie ou de moindre résistance, sur différentes pattes locomotrices.

Si les amputations sont faites immédiatement après une mue, au bout de 24 heures environ, le moignon se couvre d'une pellicule cicatricielle brunâtre. Cette cicatrice s'éclaircit par la suite, mais elle persiste à la surface du moignon, jusqu'à la mue suivante, sans montrer la moindre apparence de bourgeon ou même de gonflement. A la mue, on obtient d'emblée une patte miniature. Donc à aucun moment, il n'y a de bourgeon accrescent, la néoformation s'effectue à l'intérieur du moignon.

Considérons maintenant les cas où les amputations ont été exercées à des temps variables par rapport à la mue. Si la mue survient dans les trois premiers jours qui suivent la lésion, la surface cicatricielle n'accuse aucune modification sensible jusqu'à la mue suivante; la patte miniature ne sera mise à jour qu'à la seconde mue. Lorsque la mue a lieu de 4 à 8 jours après l'ablation de la patte, on voit apparaître, à ce moment, un bourgeon dont la croissance, jusqu'au prochain rejet de l'exuvie, n'est pas très grande. Ce bourgeon, même petit, montre nettement les constriction limitant les futurs articles : les articles basaux sont délimités tout d'abord et la pince ou la griffe terminale ne se décèlent que très tard. La différenciation du bourgeon serait donc basifuge et non basipète, comme c'est le cas pour les Crevettes que j'ai étudiées à ce point de vue.

Enfin, si la mue s'effectue au delà du 8<sup>e</sup> jour, il apparaît immédiatement une très petite patte miniature dont les articles ne sont généralement pas encore fonctionnels.

Cette étape critique dans la différenciation du blastème ou *seuil critique*

---

(<sup>1</sup>) *Bull. Inst. Océanogr.*, n° 773, 1939, p. 1-6.

de différenciation <sup>(2)</sup> est atteinte vers le 8<sup>e</sup> jour pour des individus de taille moyenne (20 à 24<sup>mm</sup>), vers le 12<sup>e</sup> jour pour de grands individus (30 à 34<sup>mm</sup>). A l'époque à laquelle j'ai fait ces expériences, c'est-à-dire de la fin mars au début de juin, les mues se succèdent tous les 12 jours environ pour les individus de 20 à 24<sup>mm</sup> et tous les 16 à 18 jours pour les plus grands exemplaires. Donc, comme pour quelques autres espèces de Crevettes chez qui j'ai mis en évidence des processus régénérateurs plutôt lents (*Crangon crangon*, *Leander*), le seuil critique de différenciation du régénérat se place aux deux tiers de l'intervalle de temps séparant deux mues consécutives.

La reconstitution totale de l'appendice est également assez lente. Par exemple, chez un individu de 26<sup>mm</sup>, 23 jours après l'amputation, le régénérat du 2<sup>e</sup> péréiopode a 3<sup>mm</sup>,5 alors que le 2<sup>e</sup> péréiopode normal a 5<sup>mm</sup>,5; le régénérat du 5<sup>e</sup> péréiopode a 4<sup>mm</sup>, le péréiopode normal 8<sup>mm</sup>,5. Or, chez un individu de même taille (26<sup>mm</sup>,5), mais 47 jours après l'amputation, la miniature du 2<sup>e</sup> péréiopode a 5<sup>mm</sup>, le péréiopode normal 5<sup>mm</sup>,8; la miniature du 5<sup>e</sup> péréiopode a 5<sup>mm</sup>,5 et le péréiopode normal 8<sup>mm</sup>,7. Cet exemple est pris parmi les animaux qui ont régénéré le plus rapidement.

Des coupes de moignons à différents stades montrent que, tout comme chez la Crevette grise *Crangon crangon* <sup>(3)</sup>, une fois que l'hypoderme cicatriciel est constitué (vers le 5<sup>e</sup> jour), la sécrétion de la chitine commence et vient doubler intérieurement la membrane cicatricielle. En même temps, l'hypoderme ancien commence à se détacher de la chitine du moignon et ce phénomène s'accroît peu à peu. L'organisation interne s'effectue grâce à de nombreuses mitoses dont les premières apparaissent dans l'hypoderme, vers le 4<sup>e</sup> jour.

Le bourgeon se développe peu à peu à l'intérieur de la chambre constituée par la chitine du moignon et par la membrane cicatricielle doublée de chitine. Ce remaniement des tissus restants de la patte chez *Atyæphyra* constitue un nouvel exemple où des phénomènes de morphallaxis interviennent au cours de la régénération des appendices locomoteurs.

En résumé, les *Atyæphyra* régénèrent leurs péréiopodes amputés au plan d'autotomie sans donner de bourgeon externe, la néoformation s'effectue à l'intérieur du moignon. De toutes les familles de Crevettes que j'ai eu l'occasion d'expérimenter, je n'ai rencontré ce mode de régénération particulier que dans la seule famille des *Crangonidæ*.

---

(2) *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 611.

(3) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 584.

PHYSIOLOGIE. — *Le diabète permanent provoqué chez le chien normal par des injections répétées d'extrait antéhypophysaire n'est pas accompagné d'une élévation du métabolisme basal.* Note <sup>(1)</sup> de MM. Louis HÉDON et AUGUSTE LOUBATIÈRES, présentée par M. Hyacinthe Vincent.

L'extirpation totale du pancréas chez le chien détermine, en même temps que le diabète sucré, une élévation du métabolisme de base d'environ 30 %. Les expériences de L. Hédon <sup>(2)</sup>, ainsi que celles de E. et L. Hédon <sup>(3)</sup>, ont démontré que ce phénomène est indépendant du traumatisme opératoire ainsi que des troubles digestifs; il est lié aux altérations du métabolisme intermédiaire qui résultent de la privation de la sécrétion interne du pancréas.

Il nous a paru important de rechercher si la dépense d'énergie minima est accrue dans le diabète sucré permanent provoqué chez le chien normal par des injections intrapéritonéales répétées d'extrait de lobe antérieur d'hypophyse, nouvelle forme de diabète expérimental découverte par Young <sup>(4)</sup> et que l'un de nous a réussi à reproduire.

Date des expériences.	Poids des animaux en g.	CO <sup>2</sup> exhalé par kg/h en cm <sup>3</sup> .	O <sup>2</sup> consommé par kg/h en cm <sup>3</sup> .	Quotient respiratoire.	Calories dégagées par kg/h.
<i>1° Chien rendu diabétique par injections d'extrait hypophysaire.</i>					
25 mars 1939 .....	4791	377	490	0,768	2,29
28       »       .....	4718	349	463	0,755	2,16
31       »       .....	4655	354	480	0,736	2,23
12 mai 1939 .....	4173	390	528	0,738	2,46
Moyennes.....		367	490	0,750	2,28
<i>2° Chiens normaux de 4500 à 4900 grammes.</i>					
Moyennes de 35 expériences ...		391	525	0,744	2,44
<i>3° Chiens totalement dépancréatés diabétiques.</i>					
8 mai 1922 .....	4279	504	698	0,722	3,26
1 <sup>er</sup> mars 1923 .....	4133	487	669	0,727	3,08

<sup>(1)</sup> Séance du 26 juin 1939.

<sup>(2)</sup> *Arch. internat. Physiol.*, 29, 1927, p. 175.

<sup>(3)</sup> *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 1633.

<sup>(4)</sup> *The Lancet*, 2, 1937, p. 372.



Les échanges gazeux respiratoires du chien dont l'observation a été résumée dans une précédente Note<sup>(5)</sup> ont été mesurés à plusieurs reprises, pendant des périodes de 4 à 5 heures, dans les conditions de la dépense de fond (température de 25° dans la chambre respiratoire, animal à jeun depuis 20 à 22 heures). La technique utilisée a été celle que L. Hédon a décrite en justifiant sa précision par de nombreuses déterminations de contrôle<sup>(6)</sup>.

Les quantités d'anhydride carbonique exhalé et d'oxygène consommé ont été trouvées égales ou même un peu inférieures à celles de chiens normaux de poids comparable, comme l'indique le tableau ci-contre. Elles correspondent à une dépense d'énergie qui n'atteint pas 2,5 cal/kg corporel et par heure, ce qui permet de conclure en toute certitude que le diabète permanent provoqué par les injections d'extrait hypophysaire diffère, entre autres caractères distinctifs, de celui que produit l'extirpation totale du pancréas, par l'absence d'élévation du métabolisme basal.

PHARMACOLOGIE. — *L'action nicotinique de l'hordénine n'est pas supprimée par l'introduction dans la molécule d'un second oxhydrile phénolique, celui-ci en position méta.* Note de M. **RAYMOND-HAMET**, présentée par M. Paul Portier.

De nombreux auteurs, en particulier Tainter<sup>(1)</sup>, puis Mulinos et Osborne<sup>(2)</sup>, ont vu dans le noyau pyrocatechique un élément indispensable du squelette moléculaire des substances sympathicomimétiques, tout au moins de celles qui chimiquement se rapprochent le plus de l'adrénaline<sup>(3)</sup>. Mais nous avons montré<sup>(4)</sup> que, pour qu'une substance soit douée d'une activité sympathicomimétique typique, point n'est besoin que la molécule renferme deux oxhydriles phénoliques et qu'il suffit pour cela qu'on y trouve un oxhydrile phénolique en position 3 ou 4 et un oxhydrile alcoolique situé en  $\alpha$  sur la chaîne latérale. Nous avons prouvé<sup>(5)</sup> d'autre

---

(5) LOUBATIÈRES, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1933.

(6) HÉDON L., *Arch. internat. Physiol.*, 26, 1926, p. 329.

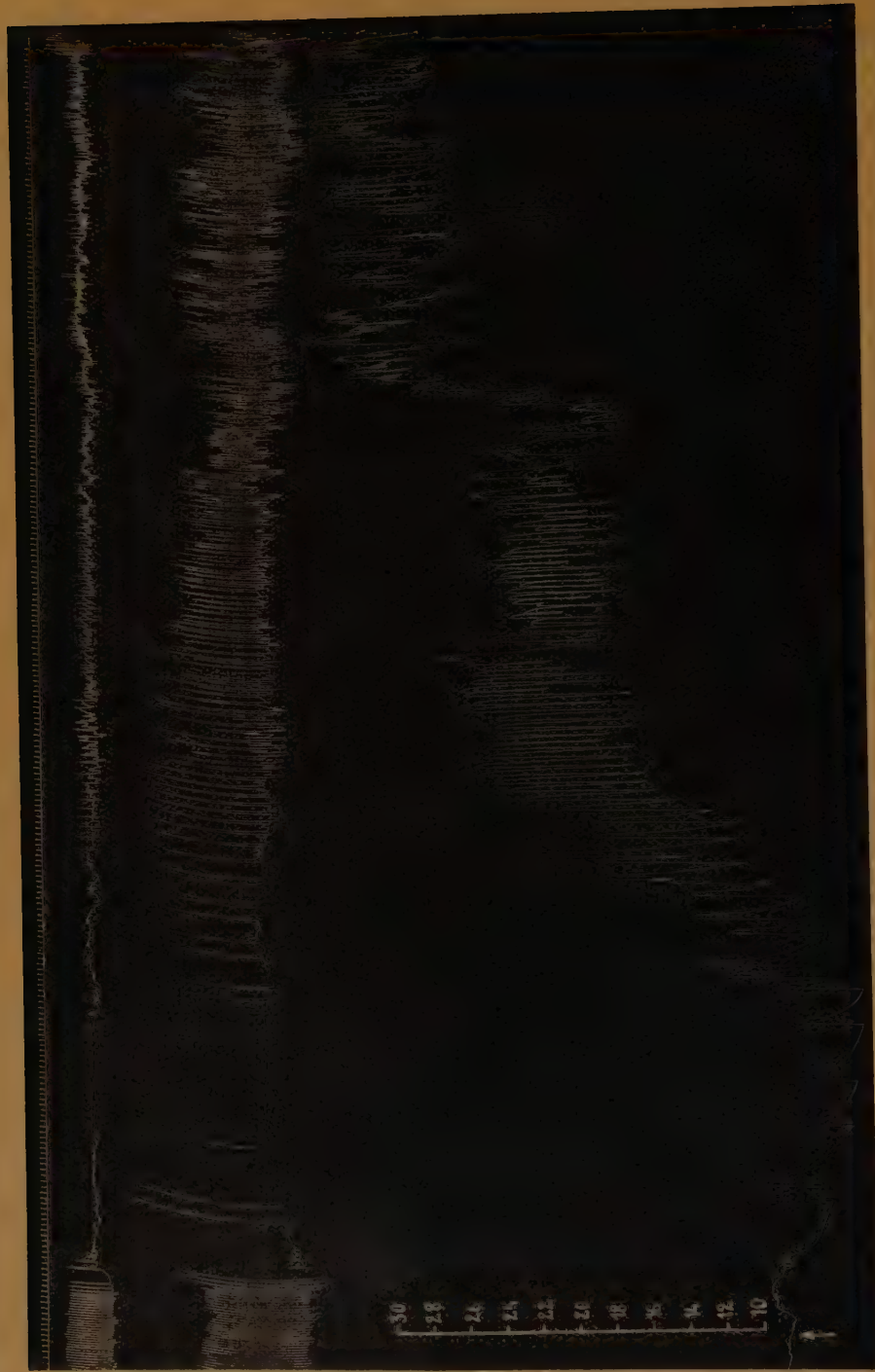
(1) *Journ. of Pharmacol.*, 40, 1930, p. 43.

(2) *Proceed. of the Soc. f. exp. Biol. u. Med.*, 32, 1935, p. 1344.

(3) M. L. TAINTER, *Arch. internat. de Pharmacodyn.*, 46, 1933, p. 192.

(4) RAYMOND-HAMET, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1982.

(5) RAYMOND-HAMET, *Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmacol.*, 158, 1930, p. 187.



Expérience du 27 février 1936. — Chien ratier à poids ras de 10<sup>kg</sup>, 500, anesthésié par le chloralose (14<sup>gr</sup> par kg), bivaotomisé au cou et soumis à la respiration artificielle. 1<sup>re</sup> ligne : temps en secondes. 2<sup>e</sup> ligne : contractions de l'auricule enregistrées par la méthode dite « de suspension ». 3<sup>e</sup> ligne : contractions du ventricule enregistrées par cette même méthode. 4<sup>e</sup> ligne : modifications de la pression carotidienne enregistrées au moyen du manomètre à mercure. Au point marqué par la flèche, on a injecté dans la saphène 52<sup>mg</sup>, 5 de chlorhydrate d'oxy-hordénine dissous dans 10<sup>cm</sup><sup>3</sup>, 5 de soluté physiologique de chlorure de sodium. Tracé réduit de moitié.



part que l'hordénine, dont l'anneau benzénique supporte un oxhydrile phénolique en para, possède une action nicotinique, qu'elle paraît devoir à sa fonction amine tertiaire.

La réalisation synthétique par K. Kindler de la N-diméthyl- $\beta$ -(3-4-dioxyphényl) éthylamine, ou oxy-hordénine, c'est-à-dire de la substance qui diffère de l'hordénine par la présence d'un second oxhydrile phénolique en position méta et qui possède par conséquent un noyau pyrocatechique, nous a permis de rechercher si l'existence de ce noyau suffisait à transformer une substance partiellement nicotinique en une substance purement sympathicomimétique.

Les nombreuses expériences que nous avons pratiquées avec de l'oxy-hordénine mise à notre disposition par Kindler lui-même nous ont permis de nous assurer qu'en dépit de son squelette pyrocatechique, l'oxy-hordénine n'est pas un sympathicomimétique parfait, mais possède, tout au moins aux doses fortes, une action nicotinique indéniable. C'est ainsi que nous avons pu constater que, comme la nicotine et l'hordénine, l'oxy-hordénine, à dose suffisante, fait apparaître une phase primitive et durable d'inhibition cardiaque à laquelle fait suite une longue période de tachy-arythmie (voir la figure).

Il est donc démontré que la fonction amine tertiaire imprime à la molécule une action nicotinique si forte que le noyau pyrocatechique est à lui seul impuissant à la dissimuler. Pour qu'il en soit ainsi, c'est-à-dire pour qu'on obtienne un corps dont l'activité sympathicomimétique soit exclusive de toute action nicotinique, il faut qu'aux deux oxhydriles phénoliques en 3.4- s'ajoute, en  $\alpha$  de la chaîne latérale, un oxhydrile alcoolique.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Sur les courants d'action et les théories de l'excitabilité de la fibre nerveuse.* Note <sup>(1)</sup> de MM. **GEORGES DÉCHÈNE** et **JEAN-A. REBOUL**, présentée par M. Aimé Cotton.

Les auteurs qui se sont occupés des théories de l'excitabilité ont considéré la fibre nerveuse comme un système capacito-résistant sur la constitution duquel les avis diffèrent quelque peu (schémas de Herrmann, Hill, Rushton). Certains d'entre eux (Hill, Rushton) ont tenté d'interpréter

---

(<sup>1</sup>) Séance du 26 juin 1939.



l'origine de l'onde nerveuse par des modifications de la différence de potentiel au contact du cylindraxe et de la gaine extérieure de la fibre nerveuse; ils ont fait pour cela des hypothèses sur la nature et la forme de ces modifications. Nous nous proposons de montrer que ces hypothèses sont inutiles et en contradiction avec les résultats expérimentaux qu'a donnés l'étude des courants d'action de la fibre nerveuse.

Nous adoptons un schéma électrique de la fibre nerveuse analogue à ceux déjà utilisés par de nombreux auteurs, nous assimilons le nerf à un système de deux conducteurs cylindriques concentriques, mais auxquels nous supposons les propriétés des substances semi-conductrices.

Soient  $r_1$  la résistance de l'ensemble liquide interstitiel-gaine de myéline (couche 1),  $r_2$  celle du cylindre intérieur ou cylindraxe,  $C$  la capacité de contact et  $\rho$  sa résistance de fuite ( $r_1, r_2, \rho, C$  pris par unité de longueur). Soient  $e$  la f. e. m. au contact en un point d'abscisse  $x$  et  $-e_0$  sa valeur initiale lorsque la fibre nerveuse n'est pas en activité; nous admettons, comme l'ont fait divers auteurs qui ont traité la question, que  $r_1, r_2, C$  et  $\rho$  ne sont pas modifiés par le passage de l'onde nerveuse et que seule varie la f. e. m. de contact. Dans ces conditions, si  $V$  est la différence de potentiel au temps  $t$  entre les couches 1 et 2 en un point d'abscisse  $x$ , on a

$$L^2 \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \alpha \frac{\partial V}{\partial t} + V - \Delta e,$$

en posant  $L^2 = \rho / (\tau_1 + \tau_2)$  (analytical unit of length) et  $\alpha = C\rho$  (finite time de Rushton),  $\Delta e$  variation ( $e + e_0$ ) de la f. e. m. de contact à partir de sa valeur initiale  $-e_0$ .

Soient  $V = \varphi(x)$  la fonction représentant la variation de  $V$  le long de la fibre,  $U$  la vitesse de propagation de l'onde nerveuse; posant  $z = x + Ut$ ,  $\varphi'(z)$  donne  $V$  à un instant quelconque  $t$  en un point quelconque  $x$ , et l'on a

$$L^2 \varphi'' - \alpha U \varphi' = \varphi - \Delta e,$$

$\varphi'$  et  $\varphi''$  dérivées de  $\varphi$  par rapport à  $z$ .

Intégrant entre deux points  $P$  et  $P'$  pris en dehors de l'onde ( $\varphi = \varphi' = \Delta e = 0$  en  $P$  et  $P'$ ), on a

$$\int_P^{P'} \varphi' dz = \int_P^{P'} \Delta e dz.$$

Les aires limitées par l'axe  $Ox$  et les courbes représentant les variations de  $\Delta e$  et de  $\varphi$  sont égales.



Or on peut démontrer que, si  $V_1$  est la différence de potentiel vraie entre les deux couches (mesurée à l'oscillographe et dite *courant d'action*), on a

$$V = \varphi(z) = V_1 \frac{r_1 + r_2}{r_1}.$$

La courbe donnant les variations de  $\varphi$  est une courbe homologue de la courbe représentant le *courant d'action*. La formule (2) permet alors de prévoir sans hypothèse supplémentaire les variations de  $\Delta e$  : elles sont représentées par une courbe d'abord au-dessous de la courbe  $\varphi$ , puis la coupant, passant par un maximum situé au-dessus du sommet S de  $\varphi$ , elle décroît ensuite en coupant une seconde fois la courbe  $\varphi$  pour repasser au-dessous de cette courbe.

On sait que la théorie classique admet que le passage de l'onde nerveuse en un point est caractérisé par une dépolarisation brutale, c'est-à-dire par une brusque variation du potentiel; le calcul indiqué plus haut montre qu'on ne peut admettre ni que  $e$  varie brusquement, ni comme le fait Rushton (1937), que  $\Delta e$  n'a que la valeur zéro (fibre non excitée) ou la valeur  $+e_0$  (excitation). On peut d'ailleurs démontrer que  $\Delta e$  ne peut même pas être considéré comme constant dans un petit intervalle autour de S. Il ne semble donc pas correct de baser une théorie de l'excitabilité nerveuse sur une hypothèse assignant une forme arbitraire à la variation de  $\Delta e$ , puisque celle-ci est déterminée par la forme bien connue expérimentalement du courant d'action; les résultats connus sur l'excitabilité et la conductibilité peuvent s'interpréter en se basant uniquement sur la considération de la fonction  $\varphi$ .

Enfin il existe un point de vue qui ne semble pas avoir été envisagé par les théoriciens : l'excitation et la propagation de l'onde dépendent d'une variation de la capacité de contact. L'équation fondamentale est alors

$$L^2 \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = V + \rho \frac{\partial(CV)}{\partial t} - \rho e_0 \Delta C,$$

et, avec les notations déjà employées,

$$L^2 \varphi'' = \varphi + \rho U \frac{\partial(CV)}{\partial z} - \rho e_0 U \Delta C.$$

On a donc

$$\int_p^{p'} \varphi(z) dz = \rho e_0 U \Delta C.$$

A la fin du passage de l'onde, la capacité a subi une variation  $\Delta C$  et le



contact n'est pas revenu à son état primitif. Les résultats expérimentaux sur l'excitabilité et la conductibilité s'interprètent plus aisément en faisant intervenir ces variations de capacité.

La séance est levée à 15<sup>h</sup>50<sup>m</sup>.

E. P.

---

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

---

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUIN 1939.

*Structure et propriétés des couches photographiques*, par L.-P. CLERC. Paris, Éditions de la Revue d'optique théorique et instrumentale, 1939; 1 vol. 22<sup>cm</sup> (présenté par M. Ch. Fabry).

*Journées internationales de chronométrie et de métrologie*. Paris, juillet 1937. *Procès-verbaux et mémoires recueillis* par RENÉ BAILLAUD et PIERRE NICOLAU. Paris, Éditions de la Revue d'optique théorique et instrumentale, 1939; 1 vol. 25<sup>cm</sup> (présenté par M. Ch. Fabry).

*Titres et travaux scientifiques du professeur Joseph Lignières (1868-1933)*. Paris, Vigot Frères, 1938; 1 vol. 28<sup>cm</sup> (présenté par M. H. Vincent).

*De la carbonisation aux carburants d'aviation*, par CHARLES BERTHELOT. Tome I. *Le pétrole et ses succédanés*. Paris, Dunod, 1939; 1 vol. 21<sup>cm</sup> (présenté par M. G. Claude).

*Le barrage de Nag-Hamadi et la surélévation du Nil souterrain d'étiage le long de la ligne de remous d'exhaussement* (avec 3 planches), par CH. AUDEBEAU BEY. Extrait du *Bulletin de l'Institut d'Égypte*. Tome XIX, session 1936-1937. Le Caire, Imprimerie de l'Institut français d'archéologie orientale, 1937; 1 fasc. 25<sup>cm</sup> (présenté par M. M. Laubeuf).

(à suivre.)

